

Über Metallkomplexe von α, β -Dithionen
und eine neue Thiophensynthese

Volker Mayweg

1964



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ÜBER METALLKOMPLEXE VON α,β -DITHIONEN
UND EINE NEUE THIOPHENSYNTHESE

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
VOLKER MAYWEG
aus
HAGEN (WESTF.)

1964



Berichterstatter: 1. Priv.-Doz. Dr. G.N. Schrauzer
2. Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Februar 1964

Druck: Steinbauer + Rau, München 2

Meinen Eltern

in Dankbarkeit

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1961 bis Oktober 1963 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter der Anleitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. G.N.Schrauzer durchgeführt.

Dem Direktor des Instituts

Herrn Prof. Dr. Dr.h.c. Egon Wiberg

sei für seine Unterstützung und die großzügige Förderung dieser Arbeit tiefer Dank ausgesprochen.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Priv.-Doz. Dr. G.N.Schrauzer

sei herzlichst gedankt für seine unermüdliche Betreuung und seine Anregungen, die ein tieferes theoretisches Verständnis und damit einen großen Teil dieser Arbeit erst ermöglichten.

Inhaltsübersicht

	Seite
A. <u>EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG</u>	1
B. <u>BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE</u>	
I. <u>Reaktionen von Nickelsulfiden mit Tolan</u>	3
II. <u>Zur Kenntnis von Bis-dithiobenzil-nickel</u>	5
1. Bildung aus Tolan	5
2. Eigenschaften und Konstitutionsermittlung	5
3. Synthese aus Benzoin, Nickelsalz und Phosphorpentasulfid ..	7
4. Thiophensynthese durch Reaktion mit Alkinen	7
5. Reaktionen mit Reduktionsmitteln	10
a. mit Natriumborarat und Alkalimetallen	11
b. mit Hydrazin und anderen Stickstoffbasen	13
6. Reaktionen mit Diolefinen	17
III. <u>Darstellung strukturanaloger Komplexe</u>	18
1. Variation der Alkine	18
a. Phenylmethylacetylen	18
b. Butin-2	19
c. Verschiedene Alkine	19
2. Variation der Metalle	20
a. Bis-dithiobenzil-di- μ -thio-dieisen	20
b. Bis-dithiobenzil-molybdän, -chrom und -wolfram	21
3. IR-Spektren der Bis-dithion-metallkomplexe	22
IV. <u>Elektronenstruktur der Bis-dithion-nickelkomplexe</u>	31
V. <u>Elektronenspektren der Bis-dithion-nickelkomplexe</u>	36
C. <u>BESCHREIBUNG DER VERSUCHE</u>	
<u>Versuch 1</u> Reaktion von Nickelsulfid mit Tolan	41
<u>Versuch 2</u> Isolierung von Tetra-dithiobenzoato-di- μ -thio- dinickel	41
<u>Versuch 3</u> Reaktion von Tolan mit Schwefel in Gegenwart von Nickel, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ bzw. $\text{Ni}(\text{CO})_2 \cdot 2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	42

<u>Versuch 4</u>	Reduktion von Bis-dithiobenzil-nickel mit HJ in Eisessig	42
<u>Versuch 5</u>	Thermische Zersetzung von Bis-dithiobenzil- nickel	42
<u>Versuch 6</u>	Bromierung von Bis-dithiobenzil-nickel	43
<u>Versuch 7</u>	Darstellung von Bis-dithiobenzil-nickel aus Benzoin, Nickelsalz und Phosphorpentasulfid	43
<u>Versuch 8</u>	Reaktion von Bis-dithiobenzil-nickel mit Tolan	44
<u>Versuch 9</u>	Reaktion von Bis-dithiobenzil-nickel mit Acetylen- dicarbonsäureestern	44
<u>Versuch 10</u>	Reaktion von Bis-dithiobenzil-nickel mit Butin-2	44
<u>Versuch 11</u>	Reaktion von Bis-dithiobenzil-nickel mit äquivalenten Mengen Diphenyldiacetylen	45
<u>Versuch 12</u>	Reaktion von Bis-dithiobenzil-nickel mit einem Überschuß an Diphenyldiacetylen	45
<u>Versuch 13</u>	Reaktion von Bis-dithiobenzil-nickel mit Phenylacetylen	46
<u>Versuch 14</u>	Reduktion von Bis-dithiobenzil-nickel mit Natriumborant	47
<u>Versuch 15</u>	Umsetzung des Monoanions mit HCl zur Darstellung der freien Säure $H^+(C_{28}H_{20}S_4Ni)^-$	47
<u>Versuch 16</u>	Reduktion von Bis-dithiobenzil-nickel mit metallischem Natrium und Kalium	47
	a. Darstellung der Radikalanionsalze $M^+(C_{28}H_{20}S_4Ni)^-$	47
	b. Darstellung der Salze $M_2^+(C_{28}H_{20}S_4Ni)^{--}$	48
<u>Versuch 17</u>	Reaktion von Bis-dithiobenzil-nickel mit wasser- freiem Hydrazin	48
<u>Versuch 18</u>	Reaktion von Bis-dithiobenzil-nickel mit Dimethylhydrazin(1.2)	49
<u>Versuch 19</u>	Reaktion von Bis-dithiobenzil-nickel mit Phenylhydrazin	49
<u>Versuch 20</u>	Reaktion von Bis-dithiobenzil-nickel mit Piperidin	50
<u>Versuch 21</u>	Reaktion von Bis-dithiobenzil-nickel mit Pyridin	50

	Seite
<u>Versuch 22</u> Reaktion von Bis-dithiobenzil-nickel mit Dimethylbutadien(2.3)	50
<u>Versuch 23</u> Reaktion von Bis-dithiobenzil-nickel mit Norbornadien	51
<u>Versuch 24</u> Reaktion von Bis-dithiobenzil-nickel mit Cycloheptatrien	51
<u>Versuch 25</u> Reaktion des Natriumsalzes von Bis-dithiobenzil- nickel mit Tropyliumjodid	52
<u>Versuch 26</u> Darstellung von Diphenyl-dimethyl-bis-dithion-nickel aus Phenylmethylacetylen, Schwefel und Nickel	52
<u>Versuch 27</u> Darstellung von Bis-dithiodiacetyl-nickel aus Butin-2, Schwefel und Nickel	52
<u>Versuch 28</u> Darstellung von Bis-dithiobenzil-di- μ -thio-eisen aus Tolan, Schwefel und Eisentetracarbonyl	53
<u>Versuch 29</u> Darstellung von Bis-dithiobenzil-molybdän	53
<u>Versuch 30</u> Darstellung von Bis-dithiobenzil-chrom	54
<u>Versuch 31</u> Darstellung von Bis-dithiobenzil-wolfram	54
<u>D. ZUSAMMENFASSUNG</u>	55
<u>E. LITERATURVERZEICHNIS</u>	57

A. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

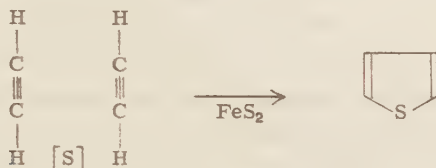
Im Hinblick auf die Leichtigkeit, mit der sich Alkine in Gegenwart von bestimmten Übergangsmetallkomplexen zu Benzolderivaten cyclisieren lassen, stellt sich sofort die Frage nach einer analogen Katalyse der Bildung von Thiophenen aus Alkinen und Schwefel. Hinweise für katalytische Effekte von Übergangsmetallen bei derartigen Reaktionen kann man in den Beobachtungen W. STEIN-KOPFs^{1,2} sehen, wonach sich Acetylen beim Leiten über Pyrit bereits bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen unter Bildung von flüssigen Produkten umsetzt, die zur Hälfte aus Thiophen bestehen, während sich aus Acetylen und siedendem Schwefel allein nur Spuren von Thiophen bilden³. Wenngleich die Wirkung des Pyrits hier möglicherweise lediglich auf dessen leicht erfolgender Schwefelabspaltung beruht, erschien es dennoch als aussichtsreich, daß sich bei der Umsetzung von Alkinen mit anderen Übergangsmetallsulfiden nicht nur die Thiophenbildung katalysieren, sondern auch komplexe Zwischenprodukte fassen lassen könnten.

In der vorliegenden Arbeit werden die ersten Ergebnisse zur Lösung dieser Problemstellung mitgeteilt. Wie hier vorweggenommen sei, gelang es tatsächlich, die Bildung von Thiophenderivaten durch Übergangsmetalle zu katalysieren und neuartige schwefelhaltige Metallkomplexe abzufangen, die bei dieser Reaktion als Zwischenprodukte fungieren.

B. BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE

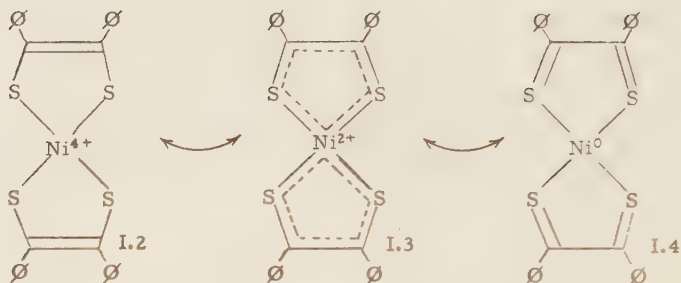
I. Reaktionen von Nickelsulfiden mit Tolan

In jedem Lehrbuch der organischen Chemie findet man den Hinweis auf die besonders "übersichtliche" Bildungsweise des Thiophens aus Acetylen und Schwefel, die namentlich von W.STEINKOPF^{1,2} untersucht wurde. Allerdings führt, wie bereits eingangs erwähnt wurde, die Reaktion von Acetylen mit Schwefel nur zu Spuren von Thiophen. W.STEINKOPF beobachtete jedoch, daß bei Verwendung von Pyrit bereits bei Temperaturen von 280 bis 300° gute Thiophenausbeuten erhalten wurden:



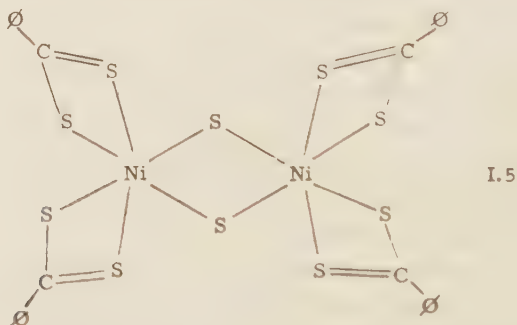
I.1

Zur Durchführung einer der STEINKOPFschen Thiophensynthese analogen Reaktion wurde zunächst Nickelsulfid mit Tolan (Diphenylacetylen) umgesetzt. Hierzu wurde ein durch Zusatz von Alkalisulfid zu Nickelsalzlösung bereitetes, technisch reines Präparat verwendet. Es ist bekannt⁴, daß das so hergestellte Nickelsulfid stets einen nicht-stöchiometrischen Überschuß an Schwefel enthält. Es war daher zu hoffen, daß dieser Schwefel ebenso wie im Pyrit bereits unter milden Bedingungen mit Alkinen reagieren könnte. Als das Nickelsulfid in Toluol mit Tolan im Bombenrohr auf 160° erhitzt wurde, entstanden tatsächlich große Mengen an Tetraphenylthiophen. Da Tolan mit Schwefel unter diesen Bedingungen aber auch bereits langsam allein reagiert, stellt dieser Befund noch keinen Beweis für die katalytische Wirkung des Nickels bei der Bildung des Tetraphenylthiophens dar. Als die gleiche Reaktion jedoch bei 120° durchgeführt wurde, färbte sich die Reaktionslösung bereits nach kurzer Zeit tiefgrün. Aus der nach 24-stündigem Erhitzen erhaltenen Lösung schieden sich fast schwarze Kristalle eines Komplexes der Zusammensetzung $\text{NiC}_{28}\text{H}_{20}\text{S}_4$ ab, für den die Struktur I.2-4 ermittelt wurde (Versuch 1).



Wie noch näher ausgeführt wird, ist hierin das Nickelatom von zwei Molekülen Dithiobenzil in planarer Anordnung umgeben.

Außerdem konnten aus der Reaktionslösung noch geringe Mengen an Tetraphenylthiophen und einer tiefrot löslichen Komplexverbindung isoliert werden, die sich mit dem schon von W. HIEBER⁵ beschriebenen Tetra-dithiobenzoato-di-*p*-thiodinickel mit der vermutlichen Struktur I.5 identisch erwies (Versuch 2).



Versuche, andere Nickelsulfide in die Reaktion einzusetzen, blieben erfolglos. So wurde ein aus Acetatpuffer gefälltes, stöchiometrisches Nickelsulfid mit Schwefel oder auch ein aus Nickelsulfid und Schwefel bei höheren Temperaturen hergestelltes NiS_2 mit Tolan umgesetzt. Man darf daraus schließen, daß der überschüssige Schwefel an der Oberfläche des Nickelsulfids in einer besonders reaktionsfähigen Form enthalten ist. Diese Annahme wird bestärkt durch die

Beobachtung, daß das Nickelsulfid sich nur einmal verwenden läßt und dabei seine Reaktivität fast völlig verliert. Ebenso müssen, um nennenswerte Ausbeuten zu erhalten, große Mengen NiS im Überschuß eingesetzt werden (Versuch 1).

II. Zur Kenntnis von Bis-dithiobenzil-nickel

1. Bildung aus Tolan

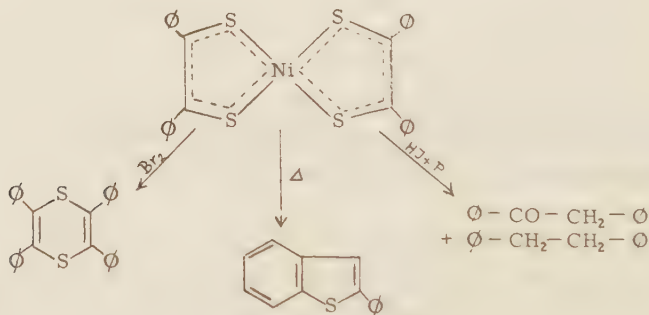
Da das für die Reaktion mit Tolan eingesetzte Nickelsulfid nur sehr wenige reaktive Zentren besitzt (Versuch 1), lag es nun nahe zu versuchen, das reaktive Nickelsulfid in Gegenwart von Tolan in größerer Menge zu erzeugen, um höhere Ausbeuten an Bis-dithiobenzil-nickel zu erzielen. Als Tolan mit Schwefel in Gegenwart von Nickelpulver oder $\text{Ni}(\text{CO})_4$ bzw. $\text{Ni}(\text{CO})_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ umgesetzt wurde, entstand Bis-dithiobenzil-nickel in 8-10proz. Ausbeute bezogen auf eingesetztes Tolan (Versuch 3). Das intermediär auftretende Nickelpersulfid vermag sich demnach glatt an die C-C-Dreifachbindung anzulagern. Die gleichzeitige Bildung von Tetra-dithiobenzoato-di- μ -thio-dinickel deutet sogar darauf hin, daß die C-C-Dreifachbindung zum Teil auch schwefelnd aufgespalten wird. Dieser Befund ist besonders überraschend, galt doch Nickel bisher als eines der wirksamsten Entschwefelungsmittel in der organischen Chemie.

2. Eigenschaften und Konstitutionsermittlung

Bis-dithiobenzil-nickel ist ein in festem Zustand wie in Lösung völlig luftstabiler Komplex, der sich bei 290° zersetzt. Die Verbindung ist gegen nicht oxydierende Säuren vollkommen stabil. Sie löst sich sogar etwas in heißer Schwefelsäure und fällt, falls die Temperatur nicht allzu hoch war, bei Zusatz von Wasser unverändert aus. Die Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff und chlorierten Kohlenwasserstoffen ist mäßig, in anderen organischen Lösungsmitteln sehr gering. Der Komplex ist in Lösung monomer, wie Molekulargewichtsbestimmungen nach RAST ergaben (Versuch 1), und in festem Zustand diamagnetisch⁶. Das $^1\text{H-N.M.R.}$ -Spektrum zeigt nur ein Signal bei 7,22 ppm der Phenylprotonen. Bisher vorliegende röntgenographische Daten⁷ bestätigen die angenommene Struktur I.2-4. Die Verbindung kristallisiert monoklin mit $a = 19,6$, $b = 11,34$, $c = 6,00$, $\beta = 104^\circ$, mit zwei Molekülen pro Elementarzelle, Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{a}$. Das Nickelatom muß auf einem Symmetriezentrum liegen, was nur bei einer planaren Struktur möglich ist. Das IR-Spektrum zeigt neben der Mehrzahl der Banden, die auf die Anwesenheit der Phenylgruppen zurückzuführen sind - zu erwähnen

sind z.B. die beiden intensiven C-H-Deformationsschwingungen bei 762 und 694 cm^{-1} und die im C=C-Bereich liegenden Banden bei 1592 und 1575 cm^{-1} , die auch z.B. im Hexaphenylbenzol fast an der gleichen Stelle bei 1600 und 1577 cm^{-1} auftreten - noch drei intensive Banden bei 1359, 1136 und 882 cm^{-1} . Eine eingehendere Diskussion der IR-Spektren ist an Hand einer Komplexverbindung allein noch nicht möglich und wird nach der Behandlung der weiteren Bis-dithionkomplexe im Abschnitt III.3 vorgenommen.

Außer diesen physikalischen Strukturargumenten erwies sich die Substanz auch auf chemischem Wege eindeutig als Bis-dithiobenzil-nickel. Bei der Reaktion mit HJ-Eisessig bildete sich ein Gemisch von Desoxybenzoin und Dibenzyl (Versuch 4), während beim Erhitzen über den Zersetzungspunkt neben Nickel-sulfid und Schwefel ausschließlich 2-Phenylthionaphthen entsteht (Versuch 5).



Schema A Reaktionen zur Konstitutionsermittlung von Bis-dithiobenzil-nickel

Die Anwesenheit des im freien Zustand nicht existenzfähigen Dithiobenzils ließ sich durch oxydativen Abbau beweisen. Mit Br_2 in CCl_4 entstand NiBr_2 , Schwefel und Tetrathienylbenzol (Versuch 6), ähnlich wie bei der Oxydation von Dinatrium-dimercapto-maleonitril Tetracyandithiin gebildet wird⁸. Die chemischen Reaktionen, die zur Struktur des Bis-dithiobenzil-nickels beigetragen haben, sind in Schema A wiedergegeben.

3. Synthese aus Benzoin, Nickelsalz und Phosphorpentasulfid

Die Bildungsweise von Bis-dithiobenzil-nickel aus Tolan und Nickelsulfid hat den Nachteil, daß nur geringe Ausbeuten an dem Komplex erzielt werden und dabei das teure Diphenylacetylen verbraucht wird. Es war daher notwendig, nach einer billigeren und ergiebigeren Darstellungsmethode zu suchen. Als organische Ausgangsverbindungen boten sich Benzil und Benzoin an, die mit P_2S_5 als Schwefelungsmittel in Toluol zunächst unter strengem Feuchtigkeitsausschluß zusammen mit wasserfreiem $NiCl_2$ umgesetzt wurden. Diese Versuche blieben jedoch erfolglos. Auch die Schwefelung des Benzils und dessen anschließende Umsetzung mit $Ni(CO)_4$ führte zu keinem positiven Ergebnis. Wurde jedoch Benzoin mit P_2S_5 in Toluol zuerst geschwefelt, und setzte man dann diese organische Lösung mit der wäßrigen Lösung eines Nickelsalzes um, so färbte sich nach kurzem Erwärmen die organische Phase tiefgrün, und aus der Lösung kristallisierte das Bis-dithiobenzil-nickel durch Übersättigung schon in der Wärme in guter Ausbeute aus (Versuch 7). Das Wasser, das durch großen Aufwand zuerst möglichst entfernt wurde, erwies sich somit sogar als unbedingt notwendig. Die Reaktion hat man sich vielleicht so vorzustellen, daß bei der Schwefelung ein Thiophosphorsäureester des Benzoins gebildet wird, der durch die wäßrige Nickelsalzlösung hydrolytisch gespalten wird, wobei Dithiobenzoin entsteht, das dann mit dem Nickel-Ion zu einem Bis-dithiobenzoin-nickel reagiert, das sofort Wasserstoff abspaltet oder durch Oxydation zu Bis-dithiobenzil-nickel weiterreagiert. Der Mechanismus der Reaktion wird in unserem Arbeitskreis noch näher untersucht.

4. Thiophensynthese durch Reaktionen mit Alkinen

Bei der Reaktion von Tolan mit Nickelsulfid war festzustellen, daß die Ausbeute an Bis-dithiobenzil-nickel bei höheren Temperaturen stark abnahm. Der Komplex mußte daher eine Weiterreaktion erfahren haben. Dieses bestätigte sich durch Umsetzung von Bis-dithiobenzil-nickel mit Tolan bei 140^0 in Toluol (Versuch 8): Nach 24 Stunden war die grüne Farbe vollständig in Braun umgeschlagen, und neben der theoretischen Menge an NiS und Schwefel wurde als einzige organische Verbindung Tetraphenylthiophen erhalten. Diese Reaktion beweist, daß ein Teil des Tetraphenylthiophens tatsächlich über Bis-dithiobenzil-nickel entstanden sein mußte, und sie stellt somit eine übergangsmetallkatalysierte Synthese eines Thiophenderivates dar. Auch andere Alkine konnten mit Erfolg eingesetzt werden (Versuch 9 und 10). Im einzelnen wurden die in Tabelle I

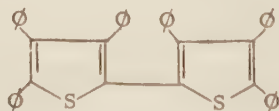
beschriebenen substituierten Thiophene, von denen einige bisher unbekannt waren, dargestellt. Damit kommt der Reaktion eine präparative Bedeutung zu, da sie z.B. ermöglicht, substituierte 4.5-Diphenylthiophene auf einfache Weise herzustellen.

Tabelle I. Reaktionen von Bis-dithiobenzil-nickel mit Alkinen

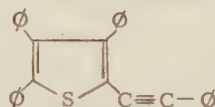
Alkin	Reaktionsdauer	Reaktions-temperatur	Thiophen-derivat	Schmp.	Ausbeute
Tolan	24 h	140°	Tetraphenylthiophen	184°	78 %
Acetylendi-carbonsäure-dimethylester	24 h	80-100°	4.5-Diphenyl-2.3-dicarbon-säuredimethyl-ester-thiophen	92°	84 %
Acetylendi-carbonsäure-diäthylester	24 h	80-100°	4.5-Diphenyl-2.3-dicarbon-säurediäthyl-ester-thiophen	85°	82%
Butin-2	24 h	140°	4.5-Diphenyl-2.3-thioxen	103°	71 %
Diphenyl-di-acetylen(1;1) ^{a)}	24 h	140°	Hexaphenyl-dithiophenyl	284°	76 %
Diphenyl-di-acetylen(1;4) ^{a)}	24 h	140°	Triphenyl-thio-phenyl-phenyl-acetylen	230°	79 %
Phenylacetylen	15 min	60°	Triphenylthiophen	216°	42 %

a) Die Verhältniszahlen bedeuten Bis-dithiobenzil-nickel zu eingesetztem Alkin.

Bei der Reaktion mit Diphenyldiacetylen konnten je nach der Menge des eingesetzten Alkins zwei verschiedene Thiophene II.1 und II.2 erhalten werden (Ver-such 11 und 12).



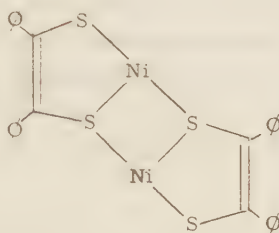
II.1



II.2

Bei II.2 ist noch eine Acetylenbindung vorhanden, was durch Oxydation zur entsprechenden Carbonsäure und durch Analyse bewiesen wurde (Versuch 12).

Auffallend ist jedoch, daß die Reaktion mit Phenylacetylen schon nach 15 min beendet ist und nur 42 % an Triphenylthiophen gebildet werden. Dies deutet darauf hin, daß hier nur ein Dithiobenzil aus dem Nickelkomplex abgespalten wurde, während das andere Dithiobenzil-molekül noch an das Metall gebunden sein mußte. Tatsächlich konnte aus der Reaktionslösung ein dunkelbrauner Komplex II.3 der Zusammensetzung $(C_{14}H_{10}S_2Ni)_2$ mit folgender Struktur isoliert werden (Versuch 13):

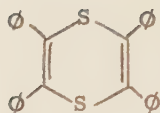


II.3

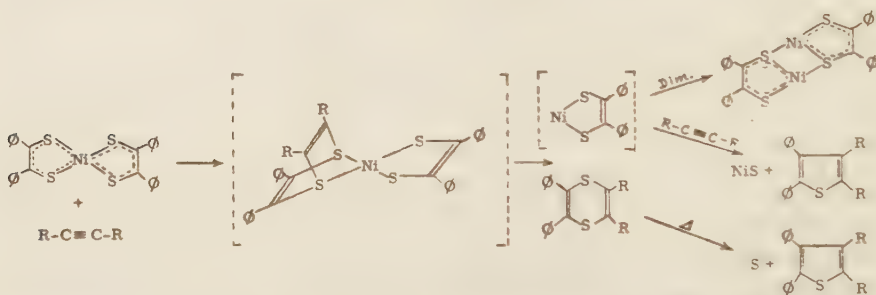
Das Molekulargewicht von II.3 wurde in Campher gemessen und spricht für die dimere Struktur. Die thermische Zersetzung ergab ausschließlich 2-Phenylthionaphthen (Versuch 13). Das 1H -N.M.R.-Spektrum zeigt nur ein Signal der Phenylprotonen.

Die Isolierung eines solchen Komplexes läßt Rückschlüsse auf den Mechanismus der Reaktion zu. Man sollte erwarten, daß sich zunächst ein Acetylen an die beiden Schwefelatome eines Dithiobenzilrestes anlagert, wodurch die Schwefel-Nickelbindung gelockert wird und sich ein Dithiin abspaltet. Das Dithiin ist allerdings bei den angewandten Reaktionstemperaturen nicht mehr stabil und zerfällt in Thiophen und Schwefel. Das intermediär auftretende monomere Spaltstück $C_{14}H_{10}S_2Ni$ dürfte dann mit vorhandenem Acetylen nochmals reagieren. Wird jedoch, wie im Falle des Phenylacetylen, bei tiefer Temperatur gearbeitet, so kann die Dimerisierung erfolgen. Der dimerisierte Komplex zeigt demgegenüber dann bis zu 180° keine Aktivität mehr gegenüber Tolan.

Daß primär wirklich ein Dithiin abgespalten wird, konnte bei der Reaktion von Bis-dithiobenzil-nickel mit Phenylacetylen bewiesen werden. Durch vorsichtiges Aufarbeiten bei tiefen Temperaturen konnte das schwach-gelbe Triphenyl-dithiin II.4 vom Schmp. 106° erstmals erhalten werden (Versuch 13), das beim



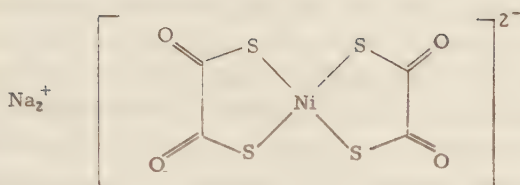
Erhitzen über den Schmelzpunkt quantitativ in Triphenylthiophen überging. Es wurde nur ein einziges Thiophen erhalten, da eins der Schwefelatome bevorzugt eliminiert wird. In Schema B sind die bei der Thiophensynthese auftretenden Zwischenstufen nochmals zusammengefaßt.



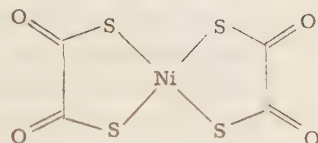
Schema B Thiophensynthese aus Bis-dithiobenzyl-nickel und Alkinen

5. Reaktionen mit Reduktionsmitteln

Dikalium-bis-dithiooxalato-nickel ist eine schon seit 1909 bekannte Verbindung⁹. Seine Struktur II.5 wurde von E.G. COX et al. aufgeklärt¹⁰. Da das Nickel planar von vier Schwefelatomen umgeben ist, ist seine Struktur mit dem des Bis-dithiobenzyl-nickels vergleichbar. Es war jedoch bislang unmöglich, den analogen ungeladenen Komplex II.5a herzustellen. Bei der Oxydation trat jeweils Zerfall unter Bildung von Kohlenoxysulfid ein.

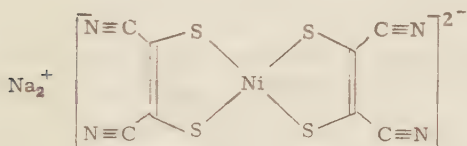


II.5

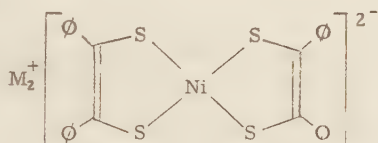


II.5a

Kürzlich wurde jedoch auch ein Dinatrium-bis-dithiomaleinsäuredinitril-nickel II.6 beschrieben¹¹, dessen Anion isoelektronisch mit dem Dianion von Bis-dithiobenzil-nickel wäre. Es war daher von besonderem Interesse, die Reduktion von Bis-dithiobenzil-nickel zu einem Komplex vom Typ II.7 zu versuchen.



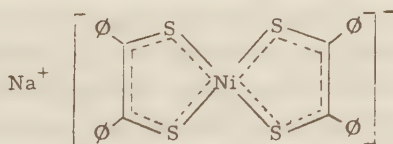
II.6



II.7

a. Reduktionen mit Natriumborant und Alkalimetallen

Bei Zusatz von Natriumborant zu einer Lösung von Bis-dithiobenzil-nickel in Diglyme (Dimethyldiglykol) findet sofort eine Wasserstoff- und Diboranentwicklung statt, und die grüne Farbe schlägt in ein tiefes Rot um. Aus der Lösung wird eine tiefrote Verbindung II.8 der Zusammensetzung $\text{Na}^+(\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{S}_4\text{Ni})^- \cdot 2 \text{ Diglyme}$ erhalten (Versuch 14).



II.8

Die Verbindung zersetzt sich bei 230° unter Bildung von Nickelsulfid, Natriumsulfid und 2-Phenylthionaphthen. Sie ist an trockener Luft kurze Zeit haltbar und zersetzt sich in sauerstofffreiem Wasser langsam unter Bildung von Bisdithiobenzil-nickel, Wasserstoff und Natronlauge.

Die korrespondierende freie Säure $\text{H}^+(\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{S}_4\text{Ni})^-$ konnte selbst bei -60° in Tetrahydrofuran durch Zutropfen einer ätherischen Salzsäure nicht gefaßt werden und ist demnach extrem instabil (Versuch 15). Die beiden Diglymemoleküle sind koordinativ an das Natrium gebunden. Die Verbindung ist paramagnetisch ($\mu_{\text{eff}} = 1,8 \pm 0,3 \text{ B.M.}$), was darauf hindeutet, daß es sich um ein Monoradikal-anion handelt. Dies konnte durch E.P.R.-Messungen¹² bewiesen werden. Das E.P.R.-Signal tritt bei einem g-Faktor von 2,0589 (in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur) auf. Es ist in Abbildung 1 wiedergegeben.



Abbildung 1 E.P.R.-Signal des Radikalanions II.8

Die Äquivalentleitfähigkeit des Salzes wurde in Wasser/Aceton 1:1 zu $106 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2$ ermittelt.

Die gleiche Verbindung, sowie auch das Monokaliumsalz, konnten durch Umsetzung äquivalenter Mengen dieser Metalle in Diglyme hergestellt werden (Versuch 16a). Das Monokaliumsalz ist jedoch in Diglyme zu gut löslich und wurde erst durch Zusatz von Äther kristallin erhalten, erwies sich dann aber als lösungsmittelfrei. Die chemischen Eigenschaften sind die gleichen wie beim Natriumsalz. Es zerfällt ebenfalls bei 320° in Nickelsulfid, Kaliumsulfid und 2-Phenylthionaphthen, ist jedoch empfindlicher gegen Luft und Wasser. Die Äquivalentleitfähigkeit wurde in Wasser/Aceton 1:1 zu $128 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2$ ermittelt.

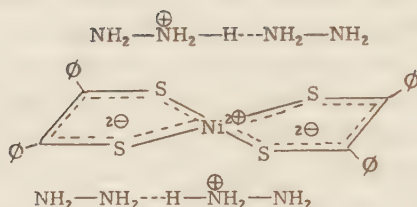
Wurde jedoch Bis-dithiobenzil-nickel in Diglyme mit einem Überschuß an Alkalimetall in einer Inertatmosphäre umgesetzt, so bemerkte man, daß sich nach 30 min die tiefrote Farbe des Monoanions langsam in ein Orangerot abschwächte. Aus der Lösung konnten dann rosafarbene Kristalle II.7 der Zusammensetzung $M_2^+(C_{28}H_{20}S_4Ni)^{--} \cdot 2 \text{ Diglyme}$ ($M = Na, K$) erhalten werden (Versuch 16b), in denen tatsächlich das Dianion des Bis-dithiobenzil-nickels vorlag. Diese Verbindungen sind, wie erwartet, diamagnetisch und zeigen kein E.P.R.-Signal.

Beide Salze sind äußerst empfindlich und nur unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß haltbar. In Wasser zersetzen sie sich sofort unter Bildung des tiefroten Monoanions. Die thermische Zersetzung der Natriumverbindung bei 240° bzw. der Kaliumverbindung bei 210° ergab in beiden Fällen neben Nickel- und Alkalisulfid 2-Phenylthionaphthen. Die Lösungen in Wasser/Aceton leiten den elektrischen Strom. Quantitative Leitfähigkeitsmessungen wurden wegen der großen Empfindlichkeit jedoch nicht durchgeführt.

b. Reaktionen mit Hydrazin und Stickstoffbasen

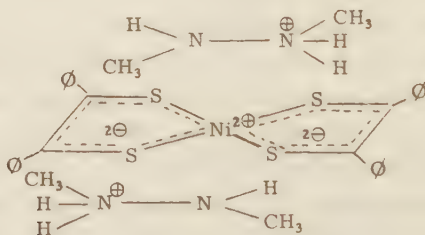
Versetzt man eine Aufschlammung von Bis-dithiobenzil-nickel in absolutem Alkohol mit wasserfreiem Hydrazin und erwärmt 5 min auf dem Wasserbad, so tritt eine Gasentwicklung auf, und es bilden sich orangegelbe Kristalle der Zusammensetzung $C_{28}H_{38}N_8S_4Ni$ (Versuch 17). Die Substanz ist an der Luft und in Wasser einige Zeit haltbar, beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr färbt sie sich bei 140° dunkel und zersetzt sich schließlich bei 220° . Als organische Verbindung entsteht hierbei wiederum 2-Phenylthionaphthen.

Aus der hellen Farbe ist zu schließen, daß ein Salz des Dianions $(C_{28}H_{20}S_4Ni)^{--}$ vorliegt. Merkwürdigerweise enthält das Salz vier Hydrazinmoleküle pro Komplexanion, was zunächst nicht ohne weiteres verständlich ist. Die Analyse stimmt theoretisch, wenn man annimmt, daß zwei Hydrazonium-Ionen und zwei Hydrazinmoleküle in der Verbindung enthalten sind. Die Äquivalentleitfähigkeit des Salzes beträgt in Wasser/Aceton 1:1 $167 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2$ und entspricht einem für einen ternären Elektrolyten plausiblen Wert. (Ternäre Elektrolyten zeigen im allgemeinen eine Äquivalentleitfähigkeit von rund $200 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2$). Die Verbindung zeigt kein E.P.R.-Signal. Das IR-Spektrum ist dem des Dialkiumsalzes von Bis-dithiobenzil-nickel weitgehend ähnlich. Man muß daher annehmen, daß die beiden überschüssigen N_2H_4 -Moleküle in das Kristallgitter eingebaut werden. Einen Strukturvorschlag zeigt die Formel II.9.



II.9

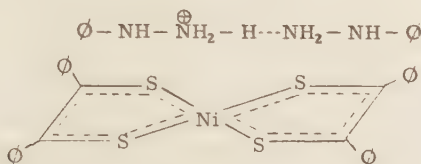
Um zu untersuchen, ob es sich bei diesen Einschlußverbindungen um eine allgemeine Reaktion der Hydrazine handelt, wurde auch Dimethylhydrazin(1, 2) und Phenylhydrazin eingesetzt. Mit Dimethylhydrazin wurde ebenfalls eine orangegelbe Substanz der Zusammensetzung $C_{32}H_{38}N_4S_4Ni$ erhalten, die sich bei 218° zersetzt (Versuch 18). Hier liegt nun das Dianion mit zwei Dimethylhydrazonium-Ionen vor, wie die E.P.R.-Messungen (kein Signal) und die helle Farbe des Salzes zeigen. Das Dimethylhydrazin ist anscheinend zu groß, so daß keine zwei weiteren Basenmoleküle mit in das Gitter eingebaut werden. Einen Strukturvorschlag zeigt die Formel II.10.



II.10

Mit Phenylhydrazin wurde eine tiefrote Substanz der Zusammensetzung $C_{40}H_{38}N_4S_4Ni$ erhalten (Versuch 19). Hier sind wiederum zwei Phenylhydrazinmoleküle vorhanden, jedoch zeigt die rote Farbe der Substanz an, daß hier das Monoradikalanion vorliegt. Die E.P.R.-Messung des Salzes in Phenylhydrazin zeigt eindeutig das intensive Signal des Monoanions bei einem g-Faktor von 2.05. Es besteht somit allgemein eine gewisse Schwierigkeit, die Gesamtzahl der Hydrazinmoleküle mit der Ladung des Komplexanions in Einklang zu

bringen. In diesem Fall liegt demnach nur eins der Phenylhydrazinmoleküle in der Onium-Form vor, während das andere im Kristallgitter etwa wie in II.11 gebunden sein könnte.



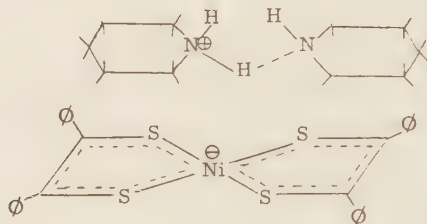
II.11

In den Hydrazinsalzen spielen jedenfalls zwei voneinander unabhängige Einflüsse eine wesentliche Rolle: Einmal ist es die räumliche GröÙe, die die Anzahl der Moleküle im Komplex bestimmt, zum anderen das unterschiedliche Reduktionsvermögen. Beim Hydrazin ist das Reduktionsvermögen groÙ und die MolekülgröÙe klein. Die Reduktion führt zum Dianion, doch können vier Moleküle in das Gitter eingebaut werden. Beim Dimethylhydrazin ist das Reduktionsvermögen immer noch so groÙ, daß das Dianion gebildet wird, jedoch passen nurmehr zwei Moleküle in das Gitter, so daß ein einfaches Bis-dimethylhydrazomiumsalsz isoliert wird. Beim Phenylhydrazin schließlich reicht das Reduktionsvermögen nur noch zur Bildung des Monoradikalanions aus, jedoch ist es noch möglich, zwei Moleküle Phenylhydrazin in das Gitter einzubauen.

Ebenso wie die Hydrazine wirken merkwürdigerweise auch andere Stickstoffbasen reduzierend auf Bis-dithiobenzil-nickel ein. Beim Lösen in Piperidin beobachtet man nicht mehr die grüne Farbe des Bis-dithiobenzil-nickels, sondern es tritt sofort die tiefrote Farbe des Monoradikalanions auf. Nach kurzem Erwärmen fallen rote Kristalle der Zusammensetzung $C_{38}H_{43}N_2S_4Ni$ aus (Ver-such 20). Die Verbindung ist bei Raumtemperatur an der Luft kurze Zeit haltbar, oberhalb von 100^0 tritt leicht Oxydation unter Rückbildung von Bis-dithiobenzil-nickel ein. Die Verbindung ist paramagnetisch⁸ ($\mu_{eff} = 1.75 \pm 0.25$ B.M.), und es wurde auch ein E.P.R.-Signal in Piperidinlösung bei einem g-Faktor von 2,058 beobachtet.

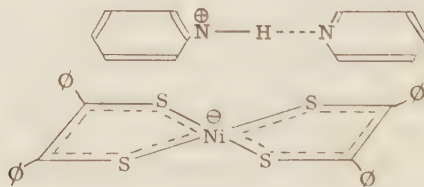
Da zwei Piperidinmoleküle in der Verbindung enthalten sind, die magnetischen und die E.P.R.-Messungen aber nur die Struktur eines Monoradikalanionsalszes zulassen, dürfte auch hier nur ein Piperidinmolekül in der Onium-Form vor-

liegen und das andere mit eingebaut sein, wie es Strukturvorschlag II.12 wiedergibt.



II.12

Bis-dithiobenzil-nickel löst sich in Pyridin mit grüner Farbe. Erhitzt man jedoch für eine Stunde auf dem Wasserbad, so färbt sich die Lösung tiefrot, und es können Kristalle der Zusammensetzung $C_{38}H_{31}N_2S_4Ni$ erhalten werden (Versuch 21). Sie sind an der Luft nur kurze Zeit haltbar und zerfallen durch Oxydation leicht unter Rückbildung von Bis-dithiobenzil-nickel. Beim Lösen in Methylenchlorid tritt sofort die grüne Farbe des ungeladenen Komplexes auf. Die Verbindung zeigt ebenfalls ein E.P.R.-Signal bei einem g-Faktor von 2.058. Auch hier liegt wiederum ein Monoradikalanion vor, das ein Pyridinium-Ion und ein Pyridin im Kristall enthält. Es ist demnach folgende Struktur II.13 anzunehmen;



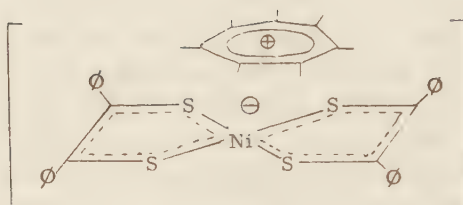
II.13

6. Reaktionen mit Diolefinen

Obwohl sich Bis-dithiobenzil-nickel nur sehr schlecht in Dimethylbutadien(2.3) löst, findet beim Erhitzen unter Rückfluß eine langsame Reaktion statt (Versuch 22). Nach 48stündiger Reaktionsdauer isoliert man einheitliche hell-goldbraune Kristalle. Die Analyse zeigt, daß ein 1:1-Addukt von Dimethylbutadien und Bis-dithiobenzil-nickel vorliegt. Die Substanz ist bei Raumtemperatur noch stabil, zersetzt sich aber bei Temperaturen über 100°. In organischen Lösungsmitteln tritt jedoch unmittelbare Zersetzung ein, wobei die Farbe des Bis-dithiobenzil-nickels sichtbar wird. Der Komplex zeigt, in Dimethylbutadien gelöst, kein E.P.R.-Signal.

Ein analoger Komplex läßt sich auch mit Norbornadien fassen (Versuch 23). Der dunkel-rotbraun kristallisierende Komplex ist an der Luft stabil und in Lösung etwas beständiger als das Addukt mit Dimethylbutadien. Man kann ihn z.B. ohne Zersetzung aus Methylenchlorid/Petroläther umkristallisieren. Bei der thermischen Zersetzung bei 165° kann 2-Phenylthionaphthen und Norbornadien erhalten werden. Überraschenderweise erwies sich die Verbindung als stark lichtempfindlich, denn sie zerfällt im Tageslicht in Bis-dithiobenzil-nickel und Norbornadien.

Bei der Umsetzung mit Cycloheptatrien konnte ebenfalls ein dunkelbrauner 1:1-Komplex erhalten werden, der in seinen Eigenschaften dem Norbornadienkomplex ähnlich ist (Versuch 24). Auch hier läßt sich eine starke Lichtempfindlichkeit feststellen. Thermisch zersetzt sich der Komplex bei 168° unter Bildung von Cycloheptatrien und 2-Phenylthionaphthen. Die Vermutung, daß diese Verbindungen salzartig sind, erwies sich als nicht richtig. So könnte man zwar meinen, daß das Reaktionsprodukt mit Cycloheptatrien ein Tropylium-salz des Monoradikalanions ist, wie Formel II.14 wiedergibt. Als das Natrium-salz des Monoradikalanions mit Tropyliumjodid umgesetzt wurde, trat sogleich die grüne Farbe des Bis-dithiobenzil-nickels auf (Versuch 25), und es konnte keine entsprechende Cycloheptatrienverbindung des Bis-dithiobenzil-nickels isoliert werden. Die Elektronenaffinität des Tropyliumkations ist somit größer als die der Bis-dithiobenzil-nickelanionen.



II.14

Analoge Komplexe konnten auch von Cyclohexadien, Cyclooctadien(1.3) und Cyclooctatetraen, nicht dagegen von Butadien und Cyclooctadien(1.5) erhalten werden. Einfache Olefine, wie Maleinsäureanhydrid oder Vinyläther, konnten selbst bei 200° nicht mit Bis-dithiobenzil-nickel zur Reaktion gebracht werden. Die Existenz dieser interessanten Verbindungen wird nach der Besprechung der Elektronenstruktur (Kap. IV) von Bis-dithiobenzil-nickel theoretisch begründet und deren Struktur erläutert.

III. Darstellung strukturanaloger Komplexe

1. Variation der Alkine

a. Phenylmethylacetylen

Bei der Reaktion von Phenylmethylacetylen mit Nickel und Schwefel in Toluol im Bombenrohr konnte ein Komplex folgender Struktur III.1 erhalten werden (Versuch 26).



C_{2v}

oder



III.1

C_{2h}

Es entsteht jedoch nur ein Isomeres, da sich die Substanz chromatographisch als einheitlich erwies. Wegen der geringeren Symmetrie des Komplexes und der damit verbundenen Verringerung der Gitterenergie liegt der Schmelzpunkt um fast 140° tiefer als beim Tetraphenylderivat, nämlich bei 152° (scharf). Das $^1\text{H-N.M.R.}$ -Spektrum zeigt zwei Signale bei 2,55 und 7,35 ppm, die den Methyl- und Phenylprotonen zuzuordnen sind, und im erwarteten Verhältnis 3:5 stehen. Im IR-Spektrum finden sich neben den typischen Phenyl- und Methylschwingungen drei charakteristische Banden bei 1306 , 982 und 802 cm^{-1} . Der Komplex läßt sich ohne weiteres zu einem tiefroten Radikalanion bzw. blaßroten Dianion reduzieren. Er reagiert auch mit Alkinen, wobei wiederum Thiophene entstehen (Versuch 26).

b. Butin-2

Nickel und Schwefel lassen sich auch mit Butin in sehr kleiner Ausbeute zur Reaktion bringen. Dabei wird ein tiefblauer Komplex III.2 vom Zersetzungspunkt 254° erhalten, der folgende Struktur besitzt (Versuch 27).



III.2

Bis-dithiodiacetyl-nickel ist in allen organischen Lösungsmitteln nur noch sehr schwer löslich. Es kann im HV bei 200° sublimiert werden. Das $^1\text{H-N.M.R.}$ -Spektrum zeigt nur ein Signal bei 2,46 ppm, das den Methylprotonen zuzuordnen ist. Das IR-Spektrum zeigt neben den charakteristischen Methylschwingungen drei intensive Banden bei 1333 , 914 und 558 cm^{-1} . Das durch Reduktion (z.B. mit Natriumborarat oder Hydrazin) erhältliche Monoradikalanion ist violett, das Dianion blaßorange (Versuch 27). Mit Alkinen tritt ebenfalls eine Reaktion unter Bildung von Thiophenen ein (Versuch 10).

c. Verschiedene Alkine

Bei der Reaktion anderer Alkine, wie z.B. Phenylacetylen, Acetylendicarbonsäureester oder Butindiol, mit Schwefel und Nickel oder Nickelsulfid trat

jeweils eine heftige Reaktion ein, doch ließen sich keine Komplexe isolieren. Unter diesen Bedingungen dürfte die Geschwindigkeit der Weiterreaktion der möglicherweise intermediär auftretenden Komplexe mit den reaktiven, im Überschuß vorhandenen Alkinen so groß sein, daß nur noch die entsprechenden Thiophene isoliert werden können.

2. Variation der Metalle

a. Bis-dithiobenzil-di- μ -thio-eisen

Bei der Reaktion von Eisen mit Schwefel und Tolan konnte nur in sehr kleiner Ausbeute eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}S_3Fe$ isoliert werden (Versuch 28). In diesem Komplex ist offenbar ein Dithiobenzilrest an das Eisenatom gebunden, jedoch besitzt der Komplex dann ein überschüssiges Schwefelatom. Wegen der geringen Löslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln war es nicht möglich, das Molekulargewicht zu bestimmen. Trotzdem wird für diesen Komplex eine dimere Struktur III.3 vorgeschlagen, in der eine Di- μ -thio-schwefelbrücke zwei Dithiobenzil-eisenreste verbindet.



III.3

Eine analoge μ -Thioschwefelbrücke ist z.B. auch im Tetradithiobenzoato-di- μ -thio-dinickel I.5 vorhanden.

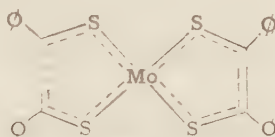
Der Komplex kann in besseren Ausbeuten aus $(Fe(CO)_4)_3$, Schwefel und Tolan hergestellt werden. Er ist nur noch in Schwefelkohlenstoff mit blauvioletter Farbe schlecht löslich, in allen anderen organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Das 1H -N.M.R.-Spektrum zeigt nur ein Signal bei 7.20 ppm, das den Phenylprotonen zuzuordnen ist. Das IR-Spektrum zeigt neben den typischen Phenylschwingungen drei charakteristische Banden bei 1401, 1163 und 887 cm^{-1} .

Bei der thermischen Zersetzung bei Temperaturen über 360° wurde ebenfalls 2-Phenylthionaphthen erhalten. Der Komplex zeigte keine Weiterreaktionen

mit Alkinen. Dagegen beobachtete man bei der Reduktion ebenfalls Farbveränderungen von blauviolett über schwach-grün nach gelb. Umsetzungen mit Olefinen waren ebenfalls nicht möglich (Versuch 28).

b. Bis-dithiobenzil-molybdän, -chrom und -wolfram

Bei der Reaktion der Sulfide der 6. Nebengruppe mit Schwefel und Tolan zur Darstellung des Bis-dithiobenzil-nickel analoger Komplexe konnte nur bei Molybdändisulfid eine schwach-grüne Färbung der Reaktionslösung, die auf die Bildung eines Komplexes hindeutete, festgestellt werden (Versuch 29). Erst bei der Reaktion von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit Schwefel und Tolan konnte der Komplex in größerer Ausbeute erhalten werden. Die Analyse zeigt, daß hier ein dem Bis-dithiobenzil-nickel vollkommen analoger Komplex vorliegt.



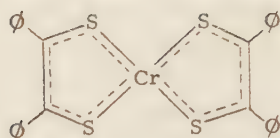
III.4

Bis-dithiobenzil-molybdän III.4 ist der erste planare Komplex des Molybdäns. Er ist diamagnetisch und zeigt sich in seiner Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln weitgehend mit dem Nickelkomplex identisch. Das Gitter des Bis-dithiobenzil-molybdäns erwies sich nach Debye-Scherrer-Aufnahmen als nicht isotyp mit dem des Nickelkomplexes.

Der Komplex zersetzt sich bei Temperaturen über 360° , wobei als organisches Produkt wieder 2-Phenylthionaphthen entsteht. Er zeigt keine Reaktivität gegenüber Alkinen. Bei der Reaktion mit Reduktionsmitteln konnte ein Farbumschlag von grün nach rot und bei weiterer Zugabe des Reduktionsmittels wieder ein Umschlag nach grün festgestellt werden.

Die entsprechende Reaktion von Schwefel und Tolan mit den anderen Carbonylen derselben Gruppe führte zur Darstellung der Chrom- und Wolfram-bis-dithiobenzile.

So konnte mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$, Schwefel und Tolan ein in Lösung intensiv blauer Komplex III.5 erhalten werden (Versuch 30).



III.5

Die Kristalle zeigen einen kupferroten Oberflächenglanz. Das Kristallgitter stimmt nach Debye-Scherrer-Aufnahmen mit dem des Molybdänkomplexes überein. Der Komplex löst sich in allen organischen Lösungsmitteln gut und ist nur in Methanol unlöslich. Bei der thermischen Zersetzung bei 220° wurde 2-Phenyl-thionaphthen erhalten. Der Komplex zeigt gegenüber Alkinen keine Reaktivität (Versuch 30).

Bei der Reaktion von $W(CO)_6$ mit Schwefel und Tolan wurde ebenfalls ein Komplex III.6 erhalten (Versuch 31).



III.6

Der Komplex ist in organischen Lösungsmitteln mit grüner Farbe löslich. Bei der Zersetzung bei Temperaturen über 360° wurde wiederum 2-Phenylthionaphthen erhalten. Das Kristallgitter ist nach Debye-Scherrer-Aufnahmen nicht mit dem des Molybdäns isotyp. Der Komplex zeigt keine Reaktivität gegenüber Alkinen. Bei der Reduktion kann ein tiefrotes Monoanion und ein grünes Dianion beobachtet werden.

3. IR-Spektren der Bis-dithion-metallkomplexe

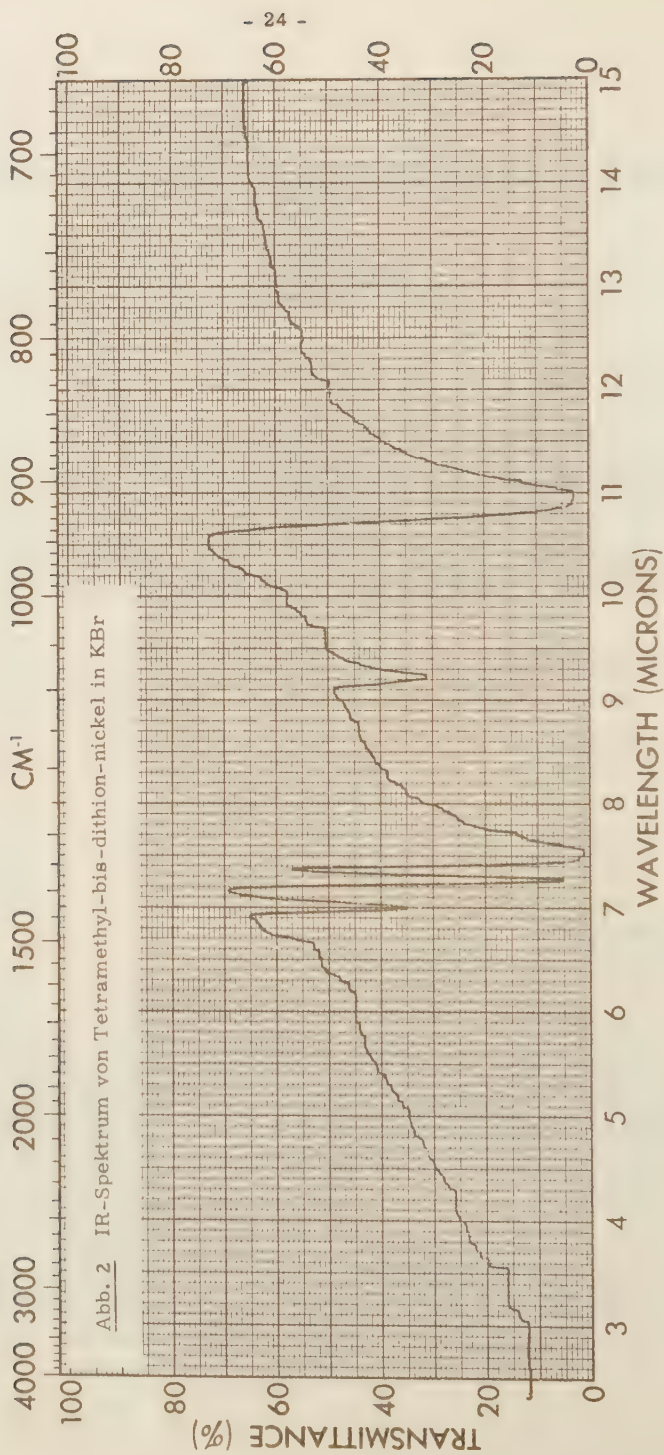
Die IR-Spektren der Bis-dithion-metallkomplexe sind in den Abbildungen 2-8 wiedergegeben. Die charakteristischen Banden der Komplexe sind in Tabelle II

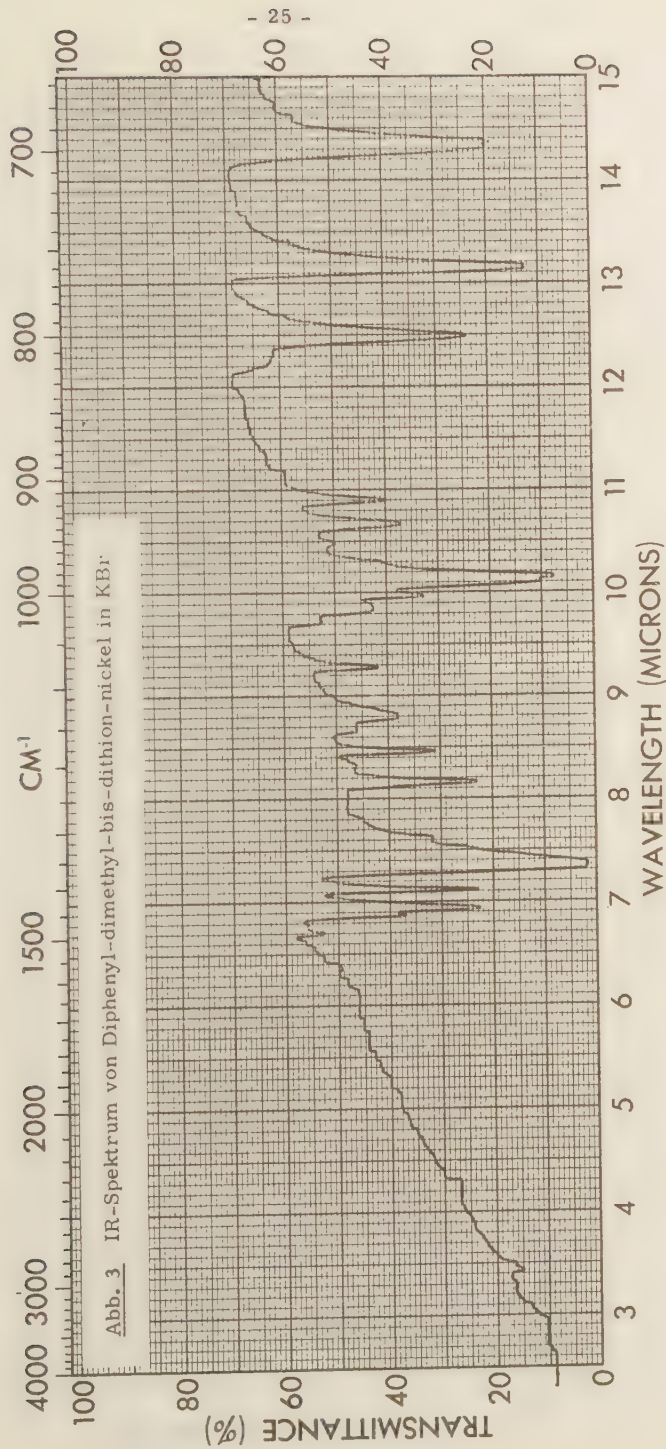
nochmals zusammengefaßt.

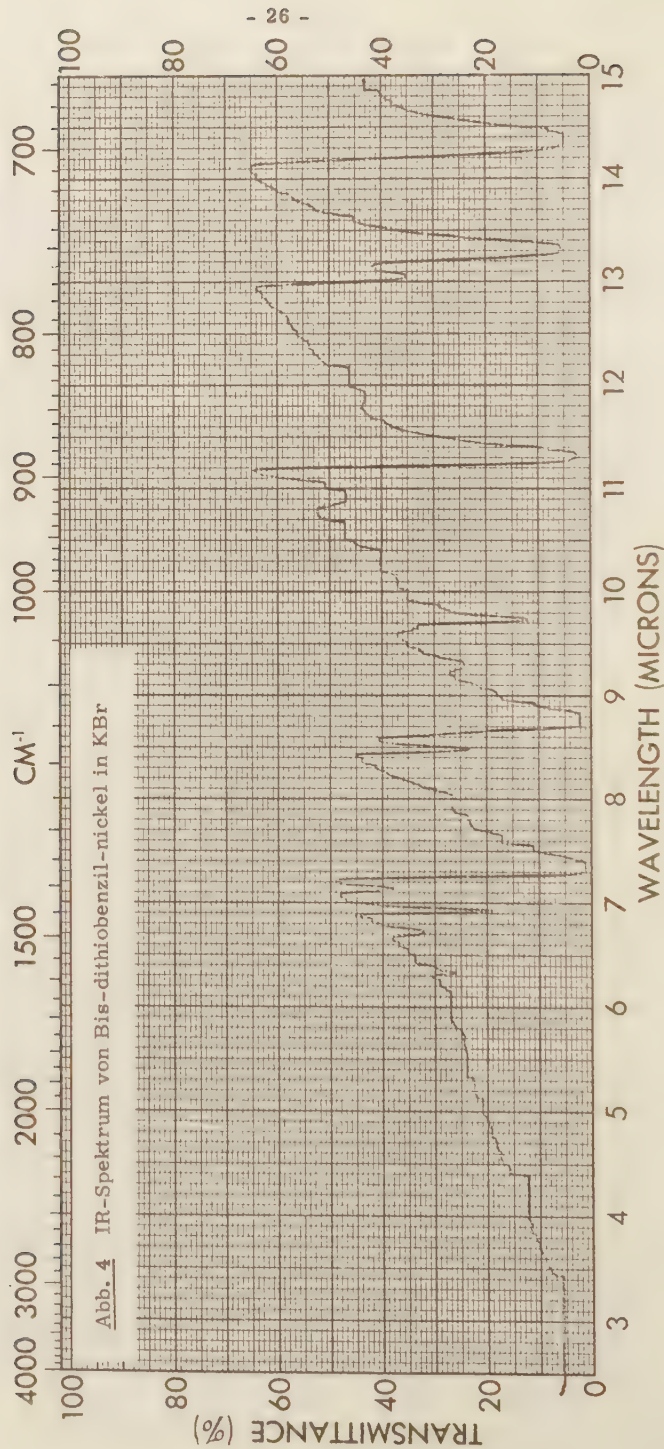
Tabelle II Charakteristische Banden der Bis-dithion-metall-komplexe in cm^{-1}

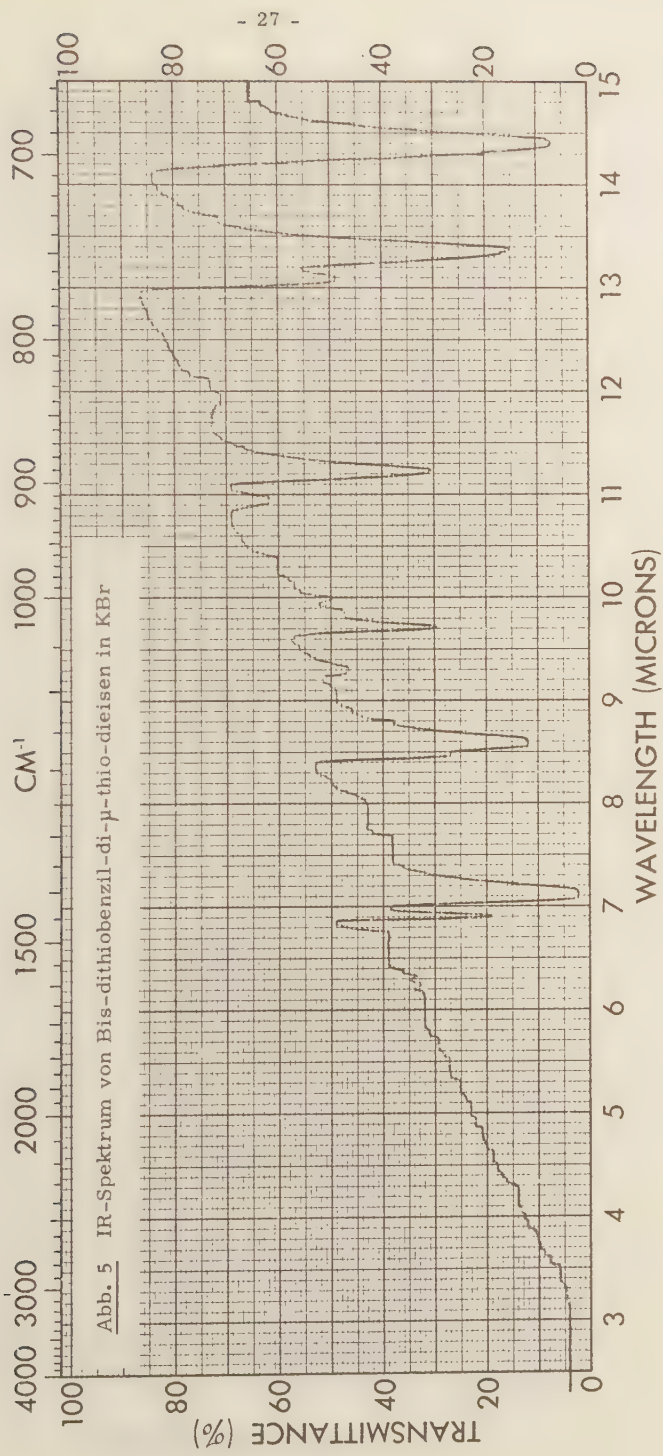
	ν_1	ν_2	ν_3
Tetramethyl-bis-dithion-nickel	1333	914	558
Diphenyl-dimethyl-bis-dithion-nickel	1356	982	802
Tetraphenyl-bis-dithion-nickel	1359	1136	882
Tetraphenyl-bis-dithion-di- μ -thio-dieisen	1401	1163	887
Tetraphenyl-bis-dithion-chrom	1385	1152	888
Tetraphenyl-bis-dithion-molybdän	1399	1159	874
Tetraphenyl-bis-dithion-wolfram	1406	1162	870

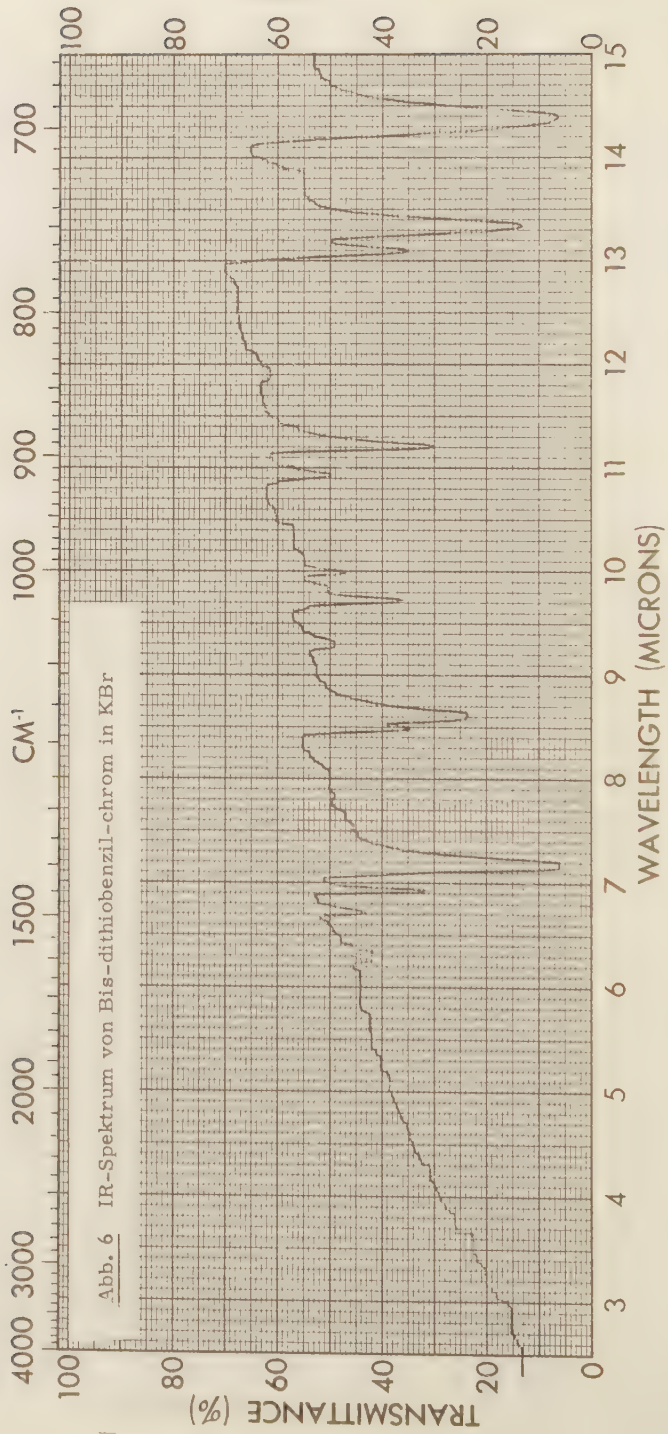
Es liegt nahe, diese Banden dem Dithion-chelatring zuzuordnen. Nach NAKAMOTO¹³ ist jedoch eine empirische Bandenzuordnung bei Chelat-komplexen nicht mehr zulässig, da eine starke Kopplung zwischen verschiedenen Grundschwingungen auftritt. Zur Interpretation der Spektren wäre die Lösung der F- und G-Matrizen erforderlich. Es wird demnach nur ein qualitativer Vergleich zwischen den Banden der verschiedenen Komplexe vorgenommen. Dabei fallen sofort zwei Tatsachen ins Auge: Einmal die relative Invarianz der Banden in bezug auf das zentrale Metallatom und

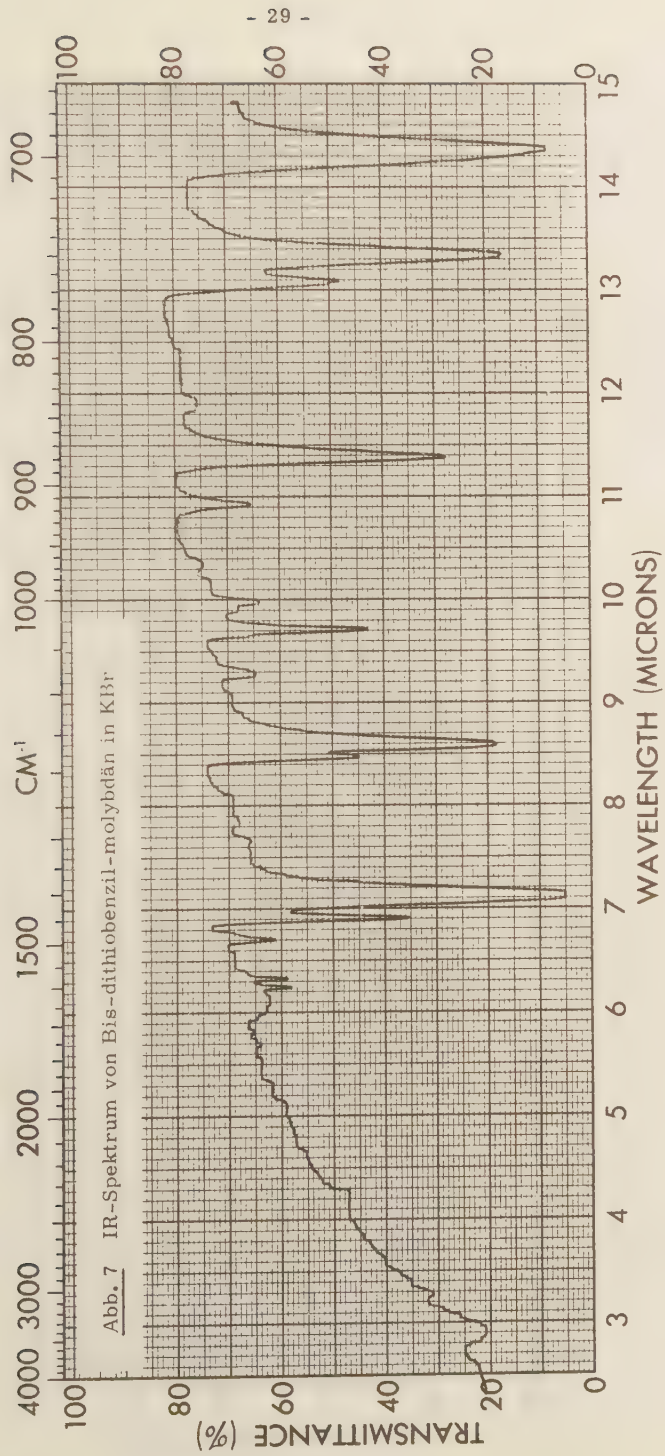


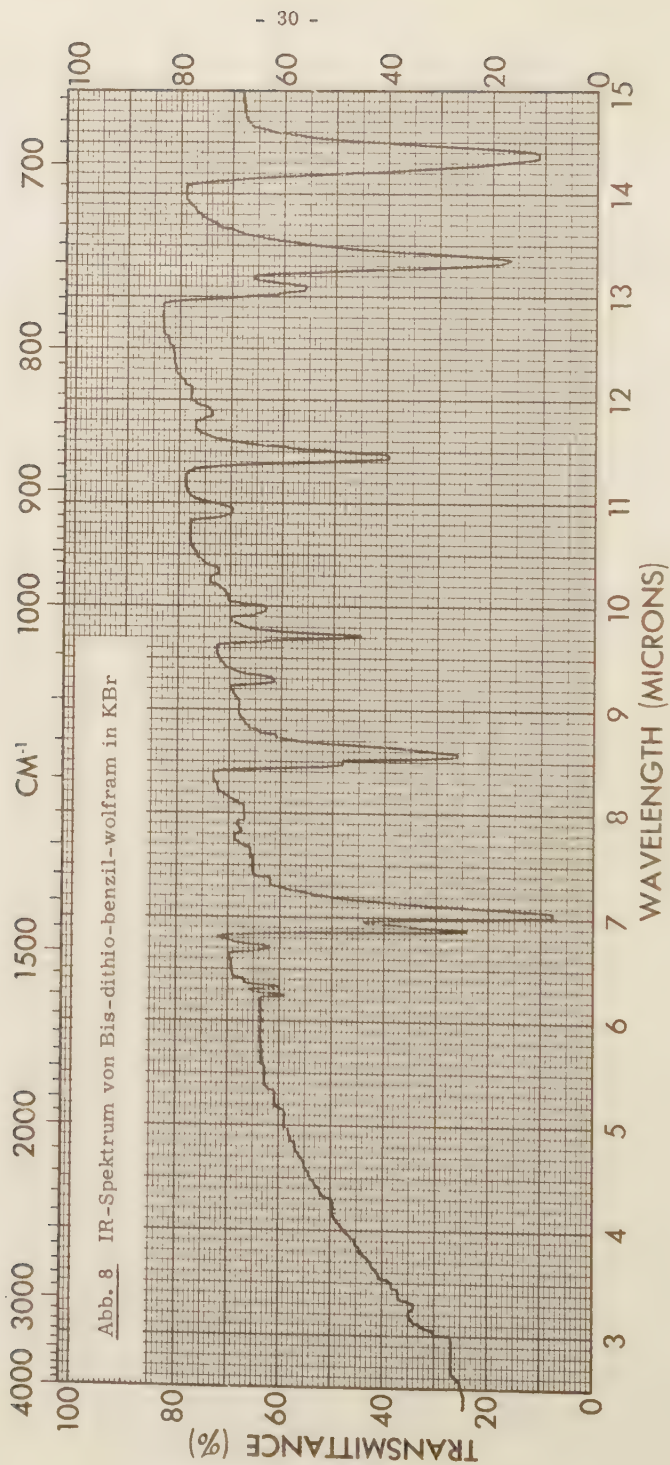












zum anderen eine starke Abhängigkeit der beiden langwelligeren Banden von dem Substituenten, der an das Chelat gebunden ist. Daraus ist zu schließen, daß in diesen beiden Banden Kombinationsschwingungen zwischen einer C=S-Schwingung und der C-C-Schwingung zum Substituenten vorhanden sind. Mit Vorbehalt ist die Bande bei 1033 bis 1406 der C-C-Schwingung im Dithion zuzuordnen, die in diesem Bereich zwischen Doppel- und Einfachbindung auftreten könnte und wenig von den Änderungen des Chelats betroffen wird. Beschränkt man seine Betrachtungen nur auf die vier S- und C-Atome im Molekülskelett mit der Symmetrie D_{2h} , so sind zwei infrarotaktive C=S-Valenzschwingungen der Rasse B_{2u} und B_{3u} zu erwarten, die den beiden langwelligen Banden entsprechen würden oder wenigstens den größten Teil dieser Banden ausmachen würden.

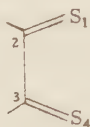
IV. Elektronenstruktur der Bis-dithion-nickelkomplexe

Die Bindungsverhältnisse in den Bis-dithion-metallkomplexen lassen sich nur schwer mit Hilfe von Valenzstrichformeln wiedergeben (vgl. Struktur I.2-4). Insbesondere macht es Schwierigkeiten, dem Zentralmetall eine bestimmte Wertigkeitsstufe zuzuerteilen und zu erklären, warum die Komplexe nicht Biradikalcharakter zeigen. Eine angenäherte Beschreibung der Elektronenstruktur im Rahmen der LCAO-MO-Methode liefert jedoch Aussagen, die sich unmittelbar mit wichtigen Eigenschaften vergleichen lassen.

Die α, β -Dithiodiketone sind, wie bereits erwähnt wurde, unbeständig und neigen z.B. zur Dimerisation. Eine wichtige Ursache für dieses Verhalten ist in dem Vorliegen eines praktisch nichtbindenden bzw. nur schwach anti-bindenden, unbesetzten Molekülorbitals zu suchen, das dem System eine hohe Elektronenaffinität und damit Neigung zur Vereinigung mit nucleophilen Zentren verleiht. Nach der einfachen MO-Theorie errechnen sich für den Grundkörper Dithioglyoxal (mit $\alpha_S = \alpha_C + 0.2\beta$ und $\beta_{C=S} = 0.6\beta_{C=C}^{14}$) die in Tabelle III wiedergegebenen Energiewerte und die dazugehörigen Koeffizienten. Hier liegt also das tiefste unbesetzte Molekülorbital bei $\epsilon = -0.121\beta$.

Die Orbitalwechselwirkungen in einem Bis-dithion-metallkomplex der Symmetrie D_{2h} lassen sich gruppentheoretisch ermitteln. Die vier σ -bindenden Elektronenpaare an den Schwefelatomen spalten nach $\Gamma_1 \equiv A_g + B_{1g} + B_{2u} + B_{3u}$ auf.

Tabelle III Energiewerte und Koeffizienten für Dithioglyoxal mit den im Text angegebenen Parametern



Energie (in β)	c_1	c_2	c_3	c_4
+ 1.321	+ 0.325	+ 0.633	+ 0.633	+ 0.325
+ 0.4485	- 0.65	- 0.27	+ 0.27	+ 0.65
- 0.121	+ 0.62	- 0.34	- 0.34	+ 0.62
- 1.2485	- 0.267	+ 0.646	- 0.646	+ 0.267

Die drei 3d-, 4s- und 4p-Orbitale z.B. des Nickelatoms zerfallen unter der Symmetrie des Ligandenfeldes in $\Gamma_2 \equiv 3A_g + B_{1g} + B_{1u} + B_{2g} + B_{2u} + B_{3g} + B_{3u}$, während die insgesamt acht 3p- und 2p-Atomorbitale der Molekülskelett-C- und S-Atome bei D_{2h} -Anordnung nach $\Gamma_3 \equiv 2A_u + 2B_{1u} + 2B_{2g} + 2B_{3g}$ aufspalten. Die unbesetzten 3d-Zustände an den Schwefelatomen sollen nicht in die Diskussion einbezogen werden, da sie energetisch ungünstig liegen und ihr Einfluß nur von sekundärer Größenordnung ist. Zur näherungsweisen Berechnung der Orbitalenergien im Komplex wäre die Kenntnis der Überlappungsintegrale der in Tabelle IV angegebenen Orbitalwechselwirkungen erforderlich.

Tabelle IV Symmetriekorrelation der Orbitalwechselwirkungen in einem Bis-dithion-metallkomplex mit der Symmetrie D_{2h}

Ligandenorbitale		Metallorbitale	Bindungstyp
Symmetrie:	Energie (in β) ^{a)}		
a_g	nichtbindend	4s, 3d _{xy} , 3d _{x²-y²}	Koordinative Metall-Schwefel- bindungen
b_{1g}	- " -	3d _{xy}	
b_{2u}	- " -	4p _y	
b_{3u}	- " -	4p _x	
1b _{1u}	+ 1.321	4p _z	Koordinative und dative Bindungen
2b _{1u}	- 0.121		
1b _{3g}	+ 0.4485	3d _{yz} , 3d _{xz}	
2b _{3g}	- 1.2485		
1b _{3u}	+ 1.321		
2b _{3u}	- 0.121		
1a _u	+ 0.4485	---	
2a _u	- 1.2485	---	

a) Energiewerte der Tabelle III für Dithioglyoxal entnommen.

Die Koordinaten wurden wie folgt gewählt: Die y-Achse teilt jedes Dithion in zwei Hälften, die x-Achse liegt senkrecht dazu in der Chelatebene, die z-Achse steht senkrecht auf der Chelatebene.

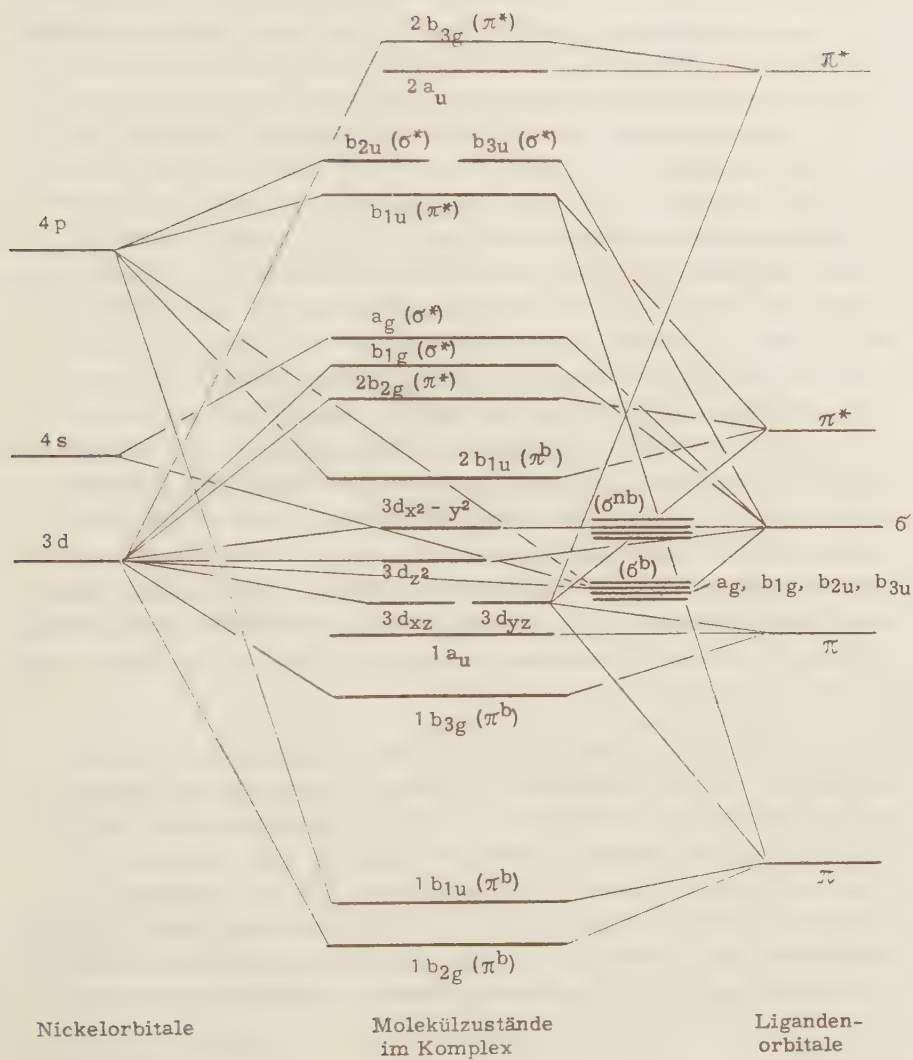
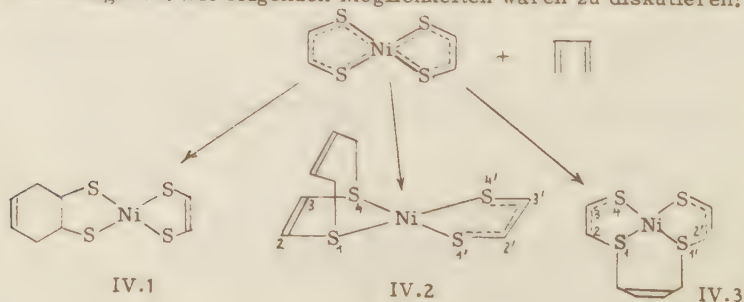


Abb. 9 MO-Diagramm eines Bis-dithionickel-Komplexes

Ein qualitativ weitgehend richtiges Orbitalschema erhält man jedoch bereits ohne Rechnung, wenn man plausible Energiewerte für das Metallatom und die Ligandenorbitale verwendet und die Orbitalstabilisierung abschätzt. Durch die Wechselwirkung der Metallzustände mit den vier Elektronenpaaren an den Schwefelatomen erhält das Zentralmetall eine negative Aufladung, die durch die Ausbildung von π -Bindungen größtenteils wieder abgeführt werden kann. Außerdem werden die 4s- und 3d_{xy}-Orbitale stark antibindend. Für die Eigenschaften der Nickelkomplexe ist die Tatsache entscheidend, daß die Energie der beiden tiefsten unbesetzten Ligandenzustände (2b_{2g} und 2b_{1u}) zwischen den Energien der 3d- und 4p-Zustände liegt. Da das 2b_{1u}-Orbital nur mit dem 4p_z-Orbital und das 2b_{2g}-Orbital nur mit den 3d_{yz}- und 3d_{xz}-Orbitalen in Wechselwirkung treten kann (vgl. Tabelle IV), spalten diese beiden Zustände im Komplex auf. Das 2b_{1u}-Orbital wird zum höchsten besetzten, bindenden und das 2b_{2g}-Orbital zum tiefsten unbesetzten Zustand. Der energetische Abstand zwischen den beiden Molekülorbitalen sollte nur gering sein. Ein Elektronenübergang zwischen ihnen ist paritätserlaubt und dürfte eine hohe Übergangswahrscheinlichkeit besitzen. Ein schematisches Orbitaldiagramm ist in Abbildung 9 skizziert. In Übereinstimmung mit dem aufgefundenen Diamagnetismus besitzen die Komplexe einen Singulett-Grundzustand. Die beiden Valenzelektronen besetzen das 2b_{1u}-Orbital, das sich über das gesamte Komplexmolekül erstreckt.

Berücksichtigt man die Elektronenstruktur des Nickelkomplexes, so wird es möglich, auch die Reaktionen mit Diolefinen zu deuten. Da das erste unbesetzte Molekülorbital im Komplex schwach antibindend ist, besitzt der Komplex eine hohe Elektronenaffinität und sollte eine große Tendenz zur Vereinigung mit nucleophilen Agenzien aufweisen. Wie die Reaktionen mit Diolefinen zeigen, ist diese Reaktionsbereitschaft tatsächlich gegeben. Die wahrscheinlichste "Haftstelle" für das Olefin ist von vornherein nicht ohne weiteres anzugeben. Die folgenden Möglichkeiten wären zu diskutieren:



Aussagen über die relative Elektronenaffinität elektrophiler Zentren können aus der Betrachtung der MO-Koeffizienten im tiefsten unbesetzten Molekülorbital gemacht werden¹⁵. Es ist anzunehmen, daß die Koeffizienten dieses Molekülorbitals im Komplex nicht wesentlich von denen im freien Dithiobenzil verschieden sind, und es genügt, das unsubstituierte α,β -Dithioketon zu betrachten.

Aus Tabelle III ersieht man, daß die MO-Koeffizienten für das erste unbesetzte Molekülorbital mit $\xi = -0,121\beta$ am Schwefel besonders groß sind und die Addition der nucleophilen Diene an den Schwefelatomen begünstigt wäre. Damit scheidet Struktur IV.1 aus.

Ob eine 1.4-1.4- oder 1.4-1.1'-Addition (vgl. Struktur IV.2 und IV.3) erfolgt, ist daraus jedoch immer noch nicht zu entscheiden. Wenn man die α - und β -Parameter der Schwefelatome der Einfachheit halber denen der Kohlenstoffatome gleichsetzt, so kann man die gesamte Bindungsenergie, die sich aus σ - und π -Bindungsanteilen zusammensetzt, berechnen. Die Anzahl der σ -Bindungen ist in beiden Strukturen gleich. Die in den verschiedenen Strukturmöglichkeiten vorliegenden π -Systeme unterscheiden sich jedoch. Während im Falle der Struktur IV.2 ein Butadien- und Äthylen- π -System vorhanden wäre, bestünde das π -System bei der Struktur IV.3 aus zwei Allylsystemen. Die Energie setzt sich aus folgenden Beträgen zusammen:

	Struktur IV.2	Struktur IV.3
σ -Bindungsenergie (Anzahl der Bindungen)	6	6
+		
π -Bindungsenergie (ber. nach der LCAO-Methode)	6 + 6.472 β	6 + 5.656 β
Energiedifferenz zwischen den Strukturen IV.2 und IV.3	+ 0.616 β	

Die größere Stabilität von 0.616 β sichert der Struktur IV.2 die höhere Wahrscheinlichkeit.

V. Elektronenspektren der Bis-dithion-nickelkomplexe

Die Elektronenspektren der Bis-dithion-nickelkomplexe sind in Abbildung 10 wiedergegeben. Wie bereits erwähnt, sollte der paritätserlaubte Übergang $2b_{1u} \rightarrow 2b_{2g}$ mit hoher Übergangswahrscheinlichkeit auftreten. Im nahen Infrarot tritt eine Bande mit überraschend hoher Intensität auf, die diesem Übergang entspricht. Im Sichtbaren kann man eine jeweils zwischen 650 und 500 mp mit relativ geringer Extinktion auftretende Bande den $n \rightarrow 2b_{2g}$ -Übergängen zuordnen, wobei es sich bei n um das nichtbindende sp^2 -Hybridorbital am Schwefelatom handelt. Bei den Thioketonen liegen die $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge in dem gleichen Energiebereich. Wie erwartet, verschieben sich sowohl der $2b_{1u} \rightarrow 2b_{2g}$ -, als auch der $n \rightarrow 2b_{2g}$ -Übergang mit zunehmender Anzahl aromatischer Substituenten nach längeren Wellen (vgl. Tabelle V).

Tabelle V Zugeordnete Bandenmaxima in den Absorptionsspektren der Bis-dithion-nickelkomplexe. Lösungsmittel: Chloroform. Wellenangaben in mp, daneben in Klammern in eV, darunter in Klammern die molaren Extinktionskoeffizienten.

Komplex:	$2b_{1u} \rightarrow 2b_{2g}$	$n \rightarrow 2b_{2g}$	$1a_u \rightarrow 2b_{2g}$	$1b_{3g} \rightarrow 2b_{2g}$
Tetraphenyl-bis dithion-nickel	866 (1.43) (31300)	602 (2.06) (2180)	316 (3.91) (51300)	270 (4.59) (37000)
Dimethyl-diphenyl- bis-dithion-nickel	808 (1.53) (21200)	583 (2.13) (1620)	310 (4.00) (33850)	279 (4.43) (20350)
Tetramethyl-bis- dithion-nickel	774 (1.60) (28300)	569 (2.18) (2350)	304 (4.08) (36300)	278 (4.46) (32550)

Zwischen 500 und 350 mp liegen mehrere schlecht aufgelöste Banden, bei denen es sich um die Übergänge von den bindenden Schwefelorbitalen und besetzten Nickel-3d-Zuständen zum $2b_{2g}$ -Orbital handeln dürfte. Im nahen Ultraviolett treten noch zwei weitere Bandenmaxima auf, die den $1a_u \rightarrow 2b_{2g}$ - und $1b_{3g} \rightarrow 2b_{2g}$ -Übergängen zuzuordnen sind. Der erste von ihnen wäre symmetrienerlaubt und der zweite symmetrieverboten. Deutlich vorhandene Intensitätsunterschiede unterstützen diese Zuordnung. Das aus den zugeordneten Übergängen konstruierbare Orbitalschema (Abbildung 11) stimmt qualitativ mit dem Orbitaldiagramm in Abbildung 9 überein.

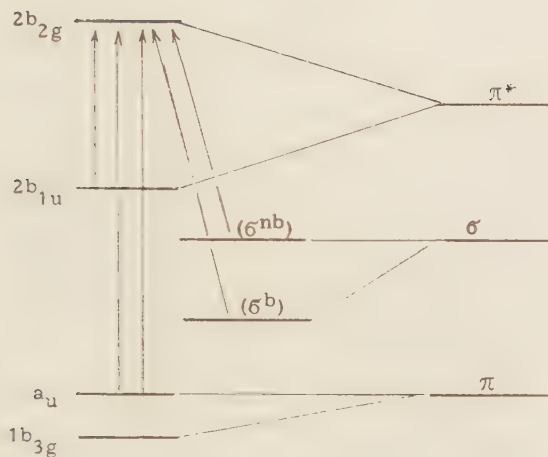
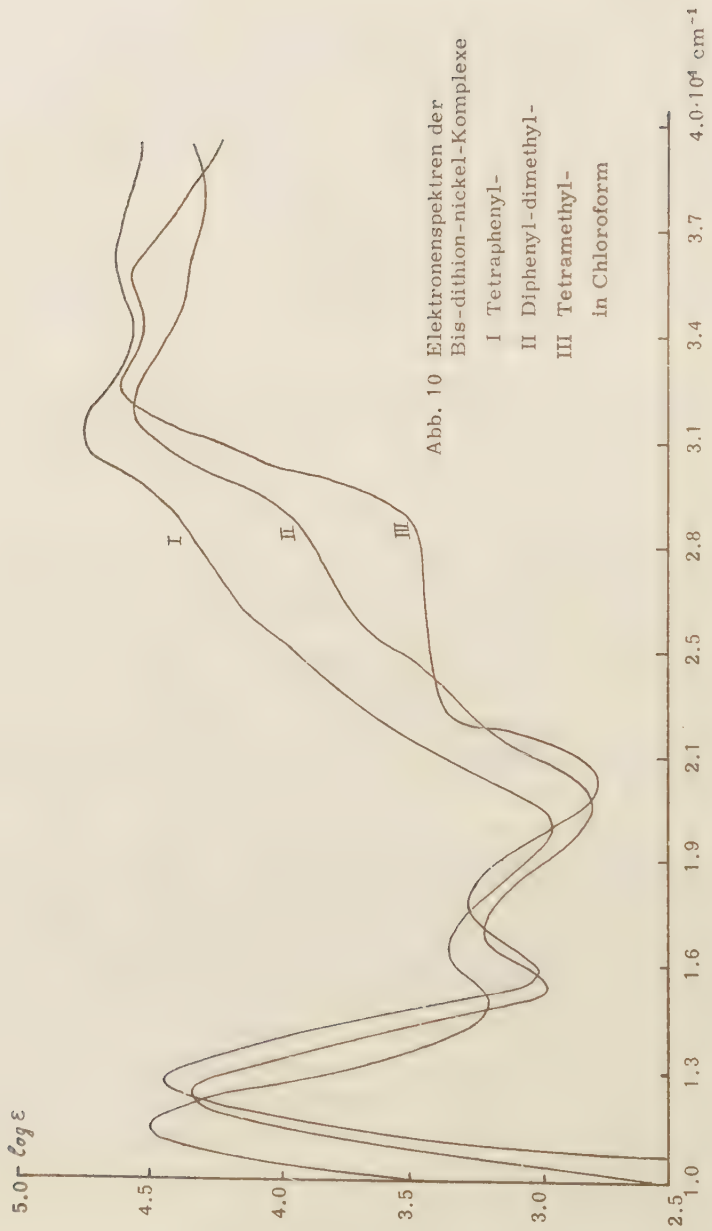
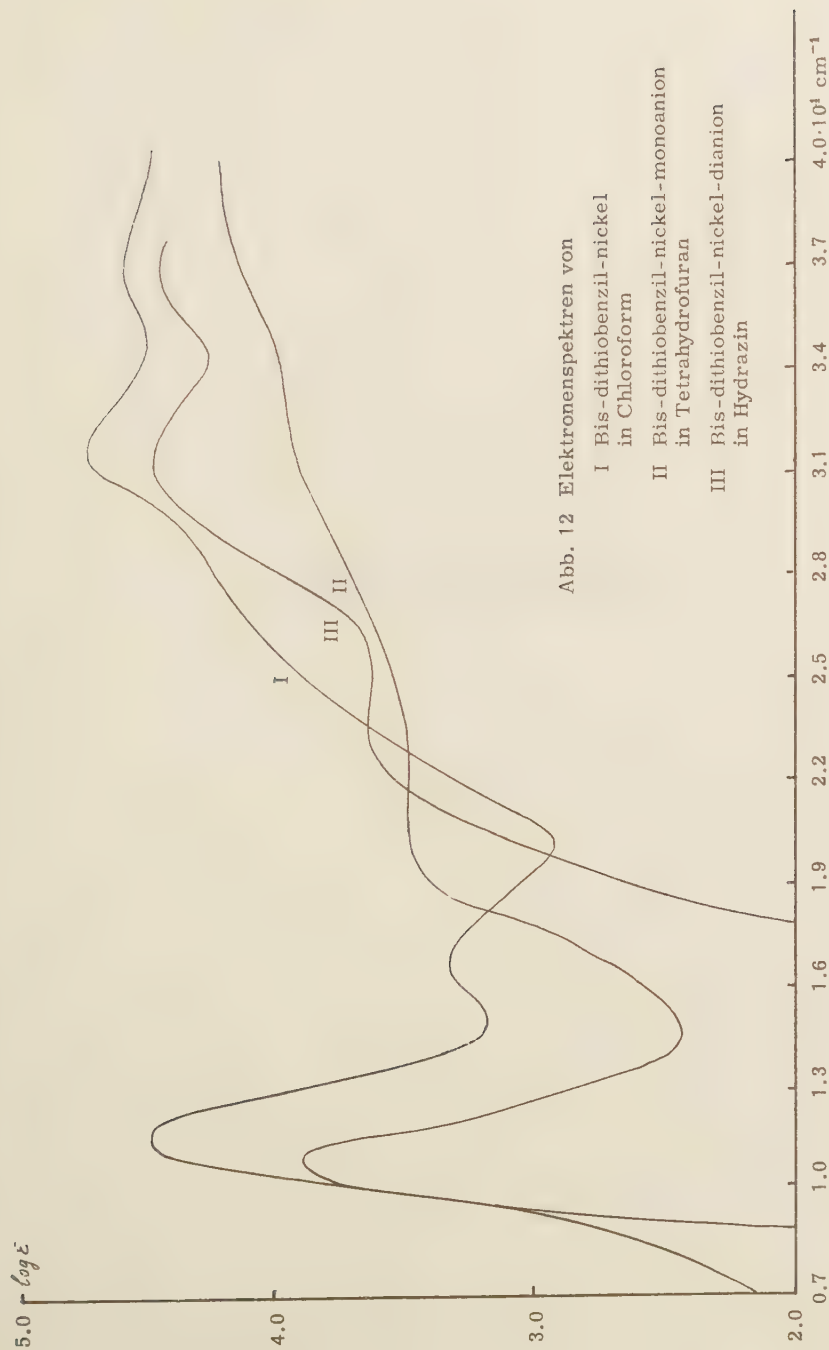


Abbildung 11. Experimentelles Termschema für Bis-dithion-nickel-komplexe

Interessanterweise kann ein Beweis für die Richtigkeit des Orbitalschemas aus den Elektronenspektren der reduzierten Bis-dithion-nickel-komplexe erbracht werden. Die Elektronenspektren des ungeladenen, des einfach und des zweifach negativ geladenen Bis-dithiobenzil-nickels sind in Abbildung 12 wiedergegeben. Man sieht sofort, daß die Extinktion des $2b_{1u} \rightarrow 2b_{2g}$ -Überganges im nahen Infrarot im Monoradikalanion auf 20 % gesunken ist und die Bande im Dianion vollkommen verschwunden ist. Diese Tatsache stimmt mit dem Orbitalschema der Abbildung 9 überein, in dem im Dianion zwei Elektronen das $2b_{2g}$ -Orbital voll besetzen und ein Übergang in dieses Orbital nicht mehr möglich ist. Im Monoanion ist das Orbital einfach besetzt, deshalb sollte die Intensität der Übergänge in das $2b_{2g}$ -Orbital geringer werden, was auch tatsächlich beobachtet wurde.





C. BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Versuch 1 Reaktion von Nickelsulfid mit Tolan

4 g Diphenylacetylen wurden im Bombenrohr in 20 ccm Toluol mit 10 g auf nassem Wege hergestellten Nickelsulfid 24 Stunden auf 120° erhitzt. Die Reaktionslösung färbte sich dabei dunkelgrün. Danach wurde heiß filtriert und das zurückbleibende NiS mit Methylenchlorid ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden möglichst weit eingeeengt und danach mit Petroläther (Sdp. 60-80°) versetzt. Das Bis-dithiobenzil-nickel fiel zusammen mit etwas Tetraphenylthiophen aus. Das letztere wurde bei 200° i.V. abdestilliert. Der Rückstand wurde in Methylenchlorid gelöst und mit Petroläther wieder ausgefällt. Die Ausbeute an Bis-dithiobenzil-nickel betrug durchschnittlich etwa 450 - 500 mg (8-8.5 % d.Th. bez. auf eingesetztes Tolan). Zersp. 290°.

Analyse für $C_{28}H_{20}S_4Ni$:	C %	H %	S %	Ni %
Ber.:	61.69	3.74	23.6	10.8
Gef.:	61.89	3.70	23.5	10.5

Molekulargewicht. Das Molekulargewicht wurde in Campher kryoskopisch bestimmt.

Einwaage Komplex:	11.4 mg	
Einwaage Campher:	182.6 mg	(Eg = 40)
Temperaturerniedrigung:	4.3°	

Das Molekulargewicht ergibt sich daraus zu 578 (ber. 573).

Bei der Umsetzung von bereits gebrauchtem Nickelsulfid mit Tolan unter den gleichen Bedingungen wie oben, zeigte sich nach 48 Stunden nur eine schwachgrüne Färbung der Lösung.

Versuch 2 Isolierung von Tetra-dithiobenzoato-di- μ -thio-dinickel

Bei der Darstellung von Bis-dithiobenzil-nickel durch Reaktion von NiS mit Tolan (vgl. Versuch 1) hinterblieben nach der Abtrennung von Bis-dithiobenzil-nickel schwach-rot gefärbte Filtrate, die gesammelt und sodann gemeinsam aufgearbeitet wurden. Beim Einengen fielen zunächst noch etwas Tetraphenylthiophen und noch nicht umgesetztes Tolan an. Die farbgebende Substanz konnte schließlich in Petroläther angereichert werden und war auf Grund des Zersetzungspunktes und des IR-Spektrums mit einem nach HIEBER⁵ dargestellten Präparat von Tetra-dithiobenzoato-di- μ -thio-dinickel identisch.

Versuch 3 Reaktion von Tolan mit Schwefel in Gegenwart von Nickel,



10 g Nickelpulver aus Carbonyl, 5 g Schwefel und 5 g Tolan wurden in 15 ccm Toluol in einem Bombenrohr 24 Stunden auf 120° erhitzt. Danach wurde heiß von überschüssigem Nickel abfiltriert und der Rückstand mit etwas Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten Filtrate wurden stark eingeeengt, wobei sich Schwefel abschied, der nochmals abfiltriert wurde. Zur Lösung wurde dann Petroläther zugesetzt, bis sich die Hauptmenge abgeschieden hatte. Das ausgefallene Produkt war durch Schwefel und Tetraphenylthiophen verunreinigt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte durch destillative Abtrennung der Verunreinigungen bei 200° i.V. und Umfällen des Komplexes aus Methylenchlorid durch Petrolätherzusatz.

Ausbeute 910 mg (14 % d.Th. bez. auf eingesetztes Tolan). Die Ausbeuten hingen stark vom Verteilungsgrad des Nickels ab. Die vereinigten Petrolätherfiltrate waren wiederum schwach rötlich gefärbt (vgl. Versuch 2). - Ähnliche Ausbeuten wurden bei der Verwendung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ bzw. $\text{Ni}(\text{CO})_2 \cdot 2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ erzielt. Die Tolan und Schwefel enthaltende Lösung wurde dabei 24 Stunden unter Rückfluß (Badtemperatur 120°) in Inertatmosphäre gekocht.

Versuch 4 Reduktion von Bis-dithiobenzil-nickel mit HJ in Eisessig

500 mg Bis-dithiobenzil-nickel wurden mit 5 ccm HJ und 1 g Phosphor in 30 ccm Eisessig im Bombenrohr auf 140° erhitzt. Nach 24 Stunden wurde der Rohrinhalt auf Wasser gegossen und die wäßrige Lösung mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdampfen der getrockneten Ätherlösung wurde das zurückbleibende Öl destilliert. Zwischen 160 und 190°/12 Torr ging die Hauptfraktion über, die zur Reinigung aus Methanol umkristallisiert wurde. Schmp. 58° (Lit. 60°). Ausbeute 346 g (78 % d.Th.) Das Produkt erwies sich als Desoxybenzoin (IR-Spektrum und Misch-Schmp.). Im Vorlauf konnten noch geringe Mengen an Dibenzyl isoliert werden (Schmp. 50°, Lit. 52°), dessen IR-Spektrum identisch mit dem eines authentischen Präparates war.

Versuch 5 Thermische Zersetzung von Bis-dithiobenzil-nickel

500 mg Bis-dithiobenzil-nickel wurden im Ölpumpenvakuum auf 350° erhitzt. Das dabei abdestillierende Produkt wurde in einer Vorlage aufgefangen. Der Rückstand erwies sich als Nickelsulfid. Das Destillat, das noch etwas Schwefel

enthielt, wurde in Methylenchlorid gelöst und durch Zugabe von Methylalkohol zur Kristallisation gebracht. Die farblosen Kristalle hatten einen Schmelzpunkt von 175° und fielen in einer Menge von 406 mg (95 % d.Th.) an.

Das IR-Spektrum war mit einem Präparat von 2-Phenylthionaphthen identisch, und der Misch-Schmp. ergab keine Depression.

Analyse für $C_{14}H_{10}S$:	C %	H %
Ber.:	80.0	4.76
Gef.:	79.6	4.70

Versuch 6 Bromierung von Bis-dithiobenzil-nickel

2 g Bis-dithiobenzil-nickel wurden mit 650 mg Br_2 in 40 ccm Tetrachlorkohlenstoff 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung entfärbte sich dabei vollständig, und es schied sich ein gelber Niederschlag ab, der aus $NiBr_2$, vermischt mit etwas Schwefel, bestand. Er wurde abzentrifugiert und die erhaltene klare schwachgelbe Lösung eingengt. Beim Versetzen mit Petroläther fielen gelbliche Nadeln aus, die durch Umfällen aus Methylenchlorid mit Petroläther gereinigt wurden. Schmp. 191°, Ausbeute 1,24 g (80 % d.Th.).

Die Verbindung konnte durch vergleichendes IR-Spektrum und Analyse als Tetraphenyldithiin erkannt werden.

Analyse für $C_{28}H_{20}S_2$:	C %	H %
Ber.:	80.0	4.76
Gef.:	80.9	4.70

Bei der Pyrolyse entstand Tetraphenylthiophen, das durch IR-Spektrum und Misch-Schmp. identifiziert wurde.

Versuch 7 Darstellung von Bis-dithiobenzil-nickel aus Benzoin, Nickelsalz und Phosphorpentasulfid

15 g Benzoin wurden mit 20 g P_2S_5 in 150 ccm Xylol 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die erkaltete Lösung wurde vom überschüssigen P_2S_5 abgossen und mit 2,3 g $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ in 150 ccm Wasser versetzt. Das Zweiphasensystem wurde auf dem Wasserbad unter ständigem Rühren 5 Stunden erwärmt. Schon nach wenigen Minuten färbte sich die benzolische Phase tiefgrün, und beim Erkalten und Einengen der organischen Phase fiel das Bis-dithiobenzil-nickel aus und wurde abfiltriert, getrocknet und mit wenig Methylenchlorid zur Reinigung extrahiert. Ausbeute 5 g Komplex (40 % d.Th. bez. auf eingesetztes Benzoin).

Versuch 8 Reaktion von Bis-dithiobenzil-nickel mit Tolan

220 mg Bis-dithiobenzil-nickel wurden mit 1 g Tolan in 20 ccm Toluol in einem Bombenrohr auf 140° erhitzt. Nach 24 Stunden wurde von ausgefallenem Nickelsulfid abfiltriert (gef. 35.0 mg, ber. 36 mg). Das Filtrat wurde eingeeengt und im Ölpumpenvakuum fraktioniert destilliert. Nach einem Vorlauf von Tolan und etwas Schwefel ging eine Fraktion zwischen 180 und 200° über, die bei 184° schmolz und durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum als Tetraphenylthiophen identifiziert wurde. Ausbeute 242 mg (78 % d.Th.)

Versuch 9 Reaktion von Bis-dithiobenzil-nickel mit Acetylendicarbonsäureestern

500 mg Bis-dithiobenzil-nickel wurden mit 150 mg Acetylendicarbonsäuredimethylester in 20 ccm Benzol bei 80° umgesetzt. Nach 24 Stunden wurde vom Unlöslichen abfiltriert, das Filtrat eingeeengt und im Ölpumpenvakuum destilliert. Die Fraktion über 150° wurde aufgefangen, nochmals destilliert und schließlich aus Petroläther umkristallisiert. Schmp. 92°, Ausbeute 296 mg (84 % d.Th.). Es handelt sich um 4.5-Diphenyl-2.3-dicarbomethoxythiophen.

Analyse für $C_{20}H_{16}SO_4$:	C %	H %
Ber.:	68.16	4.57
Gef.:	67.73	4.58

Die analoge Reaktion mit dem Diäthylester der Acetylendicarbonsäure ergab in 82proz. Ausbeute den entsprechenden Diphenylthiophen-dicarbonsäureäthylester vom Schmp. 85°.

Analyse für $C_{22}H_{20}SO_4$:	C %	H %
Ber.:	69.45	5.30
Gef.:	69.55	5.34

Versuch 10 Reaktion von Bis-dithiobenzil-nickel mit Butin-2

1 g Bis-dithiobenzil-nickel wurde mit 150 mg Butin in 30 ccm Benzol in einem Autoklaven 24 Stunden auf 140° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde vom Unlöslichen abfiltriert, das Filtrat eingeeengt und im Ölpumpenvakuum destilliert. Die Fraktion über 130° wurde aufgefangen und mehrmals zur Reinigung aus Petroläther umkristallisiert. Schmp. 103°, Ausbeute 690 mg (71 % d.Th.). Es handelt sich um 4.5-Diphenyl-2.3-thioxen.

Analyse für $C_{18}H_{16}S$:	C %	H %
Ber.:	81.77	6.10
Gef.:	81.5	6.2

Dieselbe Substanz wurde auch durch Reaktion von Bis-dithiodiacetyl-nickel mit Tolan unter den gleichen Bedingungen hergestellt.

Versuch 11 Reaktion von Bis-dithiobenzil-nickel mit äquivalenten Mengen Diphenyldiacetylen

2 g Bis-dithiobenzil-nickel wurden mit 750 mg Diphenyldiacetylen in 30 ccm Toluol in einem Bombenrohr auf 140° erhitzt. Nach 24 Stunden wurde die Lösung heiß vom ausgefallenen Nickelsulfid abfiltriert. Beim Abkühlen fielen farblose Kristalle aus, die mehrmals zur Reinigung aus Benzol umkristallisiert wurden. Schmp. 284° , Ausbeute 1.72 g (76 % d.Th.).

Es handelt sich um Hexaphenyl-dithiophenyl.

Analyse für $C_{44}H_{30}S_2$:	C %	H %
Ber.:	85.0	4.86
Gef.:	84.75	4.73

Es wurde nicht untersucht, welches der drei möglichen Isomeren vorliegt.

Versuch 12 Reaktion von Bis-dithiobenzil-nickel mit einem Überschuß an Diphenyldiacetylen

2 g Bis-dithiobenzil-nickel wurden mit 3.5 g Diphenyldiacetylen in 30 ccm Toluol in einem Bombenrohr auf 140° erhitzt. Nach 24 Stunden wurde vom ausgeschiedenen Nickelsulfid abfiltriert, die Lösung zur Trockne eingeeengt und das überschüssige Diphenyldiacetylen mit Petroläther ausgewaschen. Der Rückstand wurde zweimal aus Methylenchlorid/Petroläther umkristallisiert und ergab farblose Kristalle vom Schmp. 230° . Ausbeute 2.4 g (79 % d.Th.). Die Analyse ergab die Struktur von Triphenyl-thiophenyl-phenylacetylen.

Analyse für $C_{30}H_{20}S$:	C %	H %
Ber.:	87.4	4.87
Gef.:	87.1	4.83

Es wurde nicht untersucht, welches Isomere vorliegt. Die Acetylenbindung konnte durch Oxydation zur Triphenylthiophencarbonsäure vom Schmp. 216° und Benzoesäure, die durch IR-Spektrum identifiziert wurde, bewiesen werden.

Analyse für $C_{23}H_{16}SO_2$:	C %	H %
Ber.:	77.5	4.52
Gef.:	77.7	4.5

Versuch 13 Reaktion von Bis-dithiobenzil-nickel mit Phenylacetylen

2 g Bis-dithiobenzil-nickel wurden in 20 ccm Phenylacetylen als Lösungsmittel auf dem Wasserbad vorsichtig auf 60° erhitzt. Nach 15 min färbte sich die grüne Lösung braun. Um Polymerisationsreaktionen zu vermeiden, wurde das Phenylacetylen bei möglichst tiefen Temperaturen i.V. abgezogen und der Rückstand mit Petroläther extrahiert. Die Petrolätherlösung wurde über Silikagel chromatographiert. Die schwachgelbe Zone wurde aufgefangen und durch Einengen der Petrolätherlösung zur Kristallisation gebracht. Es resultierten schwachgelbe Kristalle vom Schmp. 115° in einer Ausbeute von 1,07 g (42 % d.Th.). Es handelt sich um Triphenyldithiin.

Analyse für $C_{22}H_{18}S_2$:	C %	H %
Ber.:	76.6	4.69
Gef.:	76.45	4.59

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt Schwefelabspaltung unter Bildung des Triphenylthiophens vom Schmp. 216° ein.

Analyse für $C_{22}H_{16}S$:	C %	H %
Ber.:	84.57	5.16
Gef.:	84.29	5.00

Bei der Extraktion des Triphenyldithiins mit Petroläther verblieb ein dunkelbrauner Komplex der zweimal über Silikagel mit Benzol als Laufmittel chromatographiert wurde und zum Schluß durch Zusatz von Petroläther zur stark eingeeengten Benzollösung kristallin erhalten wurde. Ausbeute 970 mg (44 % d.Th.). Der Zersetzungspunkt liegt oberhalb 360°.

Analyse für $C_{28}H_{20}S_4Ni_2$:	C %	H %
Ber.:	55.85	3.34
Gef.:	55.53	3.29

Molekulargewicht: Das Molekulargewicht wurde in Campher kryoskopisch bestimmt.

Einwaage Komplex:	11.8 mg	
Einwaage Campher:	100.3 mg	(Eg = 40)
Temperaturerniedrigung:	6.8°	

Das Molekulargewicht ergibt sich daraus zu 690 (ber. 602). Bei der thermischen Zersetzung analog Versuch 5 wurde 2-Phenylthionaphthen erhalten.

Versuch 14 Reduktion von Bis-dithiobenzil-nickel mit Natriumboranat

2 g Bis-dithiobenzil-nickel wurden unter Argon in 10 ccm absolutem Diglyme mit 150 mg Natriumboranat unter Rühren zur Reaktion gebracht. Es trat sofort eine Gasentwicklung auf, und die Lösung färbte sich tiefrot. Nach kurzer Zeit fielen tiefrote Kristalle aus, die unter Argon abgesaugt, i.V. getrocknet und in Röhrchen eingeschmolzen wurden. Zersp. 230°.

Analyse für $\text{Na}^+(\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{S}_4\text{Ni})^- \cdot 2 \text{ Diglyme } (\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{O}_6\text{S}_4\text{NiNa})$:

	C %	H %	O %	S %	Ni %	Na %
Ber.:	57,55	5,79	11,5	15,4	7,03	2,75
Gef.:	57,1	6,0	10,5	16,2	6,9	3,5

Bei der thermischen Zersetzung analog Versuch 5 wurde 2-Phenylthionaphthen erhalten.

Versuch 15 Umsetzung des Monoanions mit HCl zur Darstellung der freien Säure $\text{H}^+(\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{S}_4\text{Ni})^-$

Wie in Versuch 14 wurde zunächst aus 2 g Bis-dithiobenzil-nickel und 150 mg Natriumboranat in Tetrahydrofuran das Mononatriumsalz hergestellt. Diese Salzlösung wurde bei -73° tropfenweise mit der äquivalenten Menge einer ätherischen Salzsäure versetzt. Die rote Lösung des Salzes verfärbte sich dabei langsam nach grün, und es fielen Kristalle von Bis-dithiobenzil-nickel aus. Die freie Säure ist demnach unter den angewandten Bedingungen nicht darstellbar.

Versuch 16 Reduktion von Bis-dithiobenzil-nickel mit metallischem Natrium und Kalium

a. Darstellung der Radikalanionsalze $\text{M}^+(\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{S}_4\text{Ni})^-$

Jeweils 2 g Bis-dithiobenzil-nickel wurden mit 100 mg metallischem Na bzw. 150 K unter Argon in 100 ccm Diglyme unter Rühren auf 120° erwärmt. Die resultierende rote Lösung wurde heiß filtriert. Beim Abkühlen schied sich das Natriumsalz in tiefroten Kristallen ab, die unter Luftausschluß abfiltriert, i.V. getrocknet und in Röhrchen abgeschmolzen wurden. Die Kristalle waren mit den bei der Reduktion mit Natriumboranat erhaltenen nach dem IR-Spektrum identisch.

Das unter diesen Bedingungen leichter lösliche Kaliumsalz konnte erst durch

Zusatz von 100 ccm Äther zur Kristallisation gebracht werden. Die Aufarbeitung erfolgte dann wie beim Natriumsalz. Es ist lösungsmittelfrei. Zersp. ab 310°.

Analyse für $K^+(C_{28}H_{20}S_4Ni)^-$:	C %	H %	S %	Ni %	K %
Ber.:	57.73	3.46	22.0	10.1	6.7
Gef.:	57.6	3.6	22.3	9.9	6.6

b. Darstellung der Salze $M_2^+(C_{28}H_{20}S_4Ni)^{--}$

2 g Bis-dithiobenzil-nickel wurden mit 200 mg Na bzw. 300 mg K unter Argon in 100 ccm Diglyme unter Rühren auf 120° erwärmt. Die Farbe der Lösung schlug dabei von tiefgrün über dunkelrot nach orangerot um. Die Lösung wurde heiß filtriert. Beim Abkühlen schieden sich blaßrote Kristalle ab, die abgesaugt, getrocknet und in Röhrchen gefüllt wurden. Die Natriumverbindung zersetzte sich bei 240°, die Kaliumverbindung bei 210°.

Analyse für $Na_2^+(C_{28}H_{20}S_4Ni)^{--} \cdot 2 \text{ Diglyme } (C_{40}H_{48}O_6S_4NiNa_2)$:

	C %	H %	O %	S %	Ni %	Na %
Ber.:	56.0	5.64	11.1	14.9	6.8	5.4
Gef.:	55.6	5.7	11.0	16.1	6.9	5.3

Analyse für $K_2^+(C_{28}H_{20}S_4Ni)^{--} \cdot 2 \text{ Diglyme } (= C_{40}H_{48}O_6S_4NiK_2)$:

	C %	H %	S %
Ber.:	53.9	4.98	14.4
Gef.:	51.86	5.5	15.3

Die thermische Zersetzung analog Versuch 5 ergab in beiden Fällen 2-Phenylthionaphthen.

Versuch 17 Reaktion von Bis-dithiobenzil-nickel mit wasserfreiem Hydrazin

2 g Bis-dithiobenzil-nickel wurden in 50 ccm absolutem Äthanol mit einem Überschuß von wasserfreiem Hydrazin versetzt und auf dem Wasserbad langsam erwärmt. Nach kurzer Zeit färbte sich das Reaktionsgemisch orangerot, und es schied sich ein orangegelber kristalliner Niederschlag ab. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurden die Kristalle unter Luftabschluß abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen. Die Substanz begann sich bei 140° zu zersetzen. Die Analyse ergab die Anwesenheit von vier Molekülen Hydrazin pro Bis-dithiobenzil-nickel.

Analyse für $C_{28}H_{40}N_6S_4Ni$:	C %	H %	N %
Ber.:	49,78	5,68	16,58
Gef.:	49,63	5,68	16,43

Die thermische Zersetzung analog Versuch 5 ergab wiederum 2-Phenylthionaphthen.

Versuch 18 Reaktion von Bis-dithiobenzil-nickel mit Dimethylhydrazin(1.2)

2 g Bis-dithiobenzil-nickel wurden mit etwa 2 g Dimethylhydrazin in 50 ccm absolutem Äthanol umgesetzt. Es wurde vorsichtig auf dem Wasserbad erhitzt. Nach 15 min entstand eine orangerote Lösung, aus der nach dem Abkühlen große orangefarbene Kristalle ausfielen. Sie wurden abfiltriert, mit wenig Alkohol gewaschen, i.V. getrocknet und in Röhrchen eingeschmolzen. Die Zersetzung erfolgte ab 170° . Die Analyse ergab das Vorliegen eines Dianion-salzes mit zwei Dimethylhydrazonium-Ionen.

Analyse für $C_{32}H_{38}N_4S_4Ni$:	C %	H %	N %
Ber.:	57,5	6,0	8,4
Gef.:	55,8	6,1	8,7

Versuch 19 Reaktion von Bis-dithiobenzil-nickel mit Phenylhydrazin

2 g Bis-dithiobenzil-nickel wurden in 50 ccm absolutem Äthanol mit einem Überschuß an Phenylhydrazin umgesetzt. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbad färbte sich die Lösung tiefrot, und beim Abkühlen fielen dunkelrote Kristalle aus, die unter Luftausschluß abfiltriert, mit wenig Alkohol gewaschen, i.V. getrocknet und in Röhrchen eingeschmolzen wurden. Zersp. ab 163° .

Die Analyse ergab, daß etwas mehr als zwei Moleküle Phenylhydrazin pro Molekül Bis-dithiobenzil-nickel vorliegen.

Analyse für $C_{40}H_{37}N_4S_4Ni$:	C %	H %	N %
Ber.:	63,1	5,03	7,35
Gef.:	62,3	5,3	8,9

Versuch 20 Reaktion von Bis-dithiobenzil-nickel mit Piperidin

2 g Bis-dithiobenzil-nickel wurden mit 10 ccm Piperidin auf dem Wasserbad erhitzt. Nach kurzer Zeit färbte sich die Lösung tiefrot, und es fielen dunkelrote Kristalle aus. Nach dem Abkühlen wurden die Kristalle abfiltriert und i.V. getrocknet. Der Komplex zersetzte sich bei 130° und verlor dabei zwei Äquivalente Piperidin.

Einwaage: 65.1 mg
Gewichtsverlust: 15.4 mg (theor. 15.6 mg)

Es hinterblieb reines Bis-dithiobenzil-nickel.

Die Analyse ergibt ebenfalls, daß zwei Moleküle Piperidin pro Bis-dithiobenzil-nickel vorliegen.

Analyse für $C_{38}H_{45}N_2S_4Ni$:	C %	H %	N %	S %	Ni %
Ber.:	63.7	6.3	3.9	17.9	8.2
Gef.:	63.7	6.3	4.0	18.0	8.1

Versuch 21 Reaktion von Bis-dithiobenzil-nickel mit Pyridin

2 g Bis-dithiobenzil-nickel wurden in 20 ccm Pyridin 12 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Während dieser Zeit schlug die grüne Farbe nach tiefrot um. Beim Einengen und Abkühlen fielen rote Kristalle aus, die abfiltriert, i.V. getrocknet und in Röhrchen eingeschmolzen wurden. Zers. ab 120°. Der Komplex verliert bei 140° zwei Äquivalente Pyridin und geht in Bis-dithiobenzil-nickel über.

Einwaage: 81.5 mg
Gewichtsverlust: 18.1 mg (theor. 18.4 mg)

Versuch 22 Reaktion von Bis-dithiobenzil-nickel mit Dimethylbutadien(2,3)

2 g Bis-dithiobenzil-nickel wurden in 30 ccm frisch destilliertem Dimethylbutadien(2,3) 48 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden die hell-goldbraunen feinen Kristalle abgesaugt und i.V. getrocknet. Die Zersetzung begann oberhalb von 100°, wobei die hellbraun durchscheinenden Kristalle langsam undurchsichtig wurden. Die Analyse ergab, daß sich ein Molekül Dimethylbutadien an Bis-dithiobenzil-nickel angelagert hatte.

Analyse für $C_{34}H_{30}S_4Ni$:	C %	H %	S %	Ni %
Ber.:	65.3	4.83	20.5	9.8
Gef.:	64.0	5.2	20.0	9.7

Versuch 23 Reaktion von Bis-dithiobenzil-nickel mit Norbornadien

500 mg Bis-dithiobenzil-nickel wurden in 2 ccm Norbornadien unter Rückfluß erhitzt. Nach 24 Stunden wurde überschüssiges Norbornadien im Ölpumpenvakuum abgezogen, der Rückstand mit wenig Benzol versetzt und über Silikagel chromatographiert. Als Laufmittel diente Benzol. Die chromatographische Trennung war nötig, um Polymerisationsprodukte des Norbornadiens zu entfernen. Aus der erhaltenen dunkelbraunen Lösung schieden sich auf Zugabe von Petroläther kleine Kristalle vom Zersp. 165^0 aus. Ausbeute 484 mg (82 % d.Th.).

Die Analyse ergab die Bildung eines 1:1-Adduktes.

Analyse für $C_{35}H_{28}S_4Ni$:	C %	H %	S %	Ni %
Ber.:	66.1	4.4	20.2	9.6
Gef.:	65.0	4.4	19.8	9.2

Die thermische Zersetzung analog Versuch 5 ergab als schwerflüchtige Komponente 2-Phenylthionaphthen.

Versuch 24 Reaktion von Bis-dithiobenzil-nickel mit Cycloheptatrien

1 g Bis-dithiobenzil-nickel wurde in vorher frisch destilliertem Cycloheptatrien 8 Stunden bei 100^0 unter Rühren erhitzt. Es entstand eine braune Lösung, die abfiltriert, eingengt und mit Petroläther versetzt wurde. Die ausgefallene braune Substanz wurde mehrere Male aus Methylenchlorid/Petroläther umkristallisiert. Zersp. 168^0 , Ausbeute 440 mg (47 % d.Th.).

Die Verbindung ist stark lichtempfindlich und spaltet dabei das angelagerte Cycloheptatrien wieder ab. Zur Analyse wurde eine eingewogene Menge des Adduktes der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt.

Einwaage:	146.7 mg	
Gewichtsabnahme:	20.8 mg	(theor. 21.2 mg)

Es liegt somit auch hier ein Monoaddukt vor.

Bei der thermischen Zersetzung analog Versuch 5 wurde neben Cycloheptatrien als schwerflüchtige Komponente ebenfalls 2-Phenylthionaphthen erhalten.

Versuch 25 Reaktion des Natriumsalzes von Bis-dithiobenzil-nickel mit Tropyliumjodid

1 g Bis-dithiobenzil-nickel wurde mit der äquivalenten Menge von 50 mg Natrium nach Versuch 16a in das Mononatriumsalz überführt. Zu der Lösung des Mononatriumsalzes in Diglyme wurde die entsprechende Menge Tropyliumjodid, in 20 ccm Diglyme gelöst, zugegeben. Dabei färbte sich die Lösung sofort grün, und beim Einengen der Lösung fiel Bis-dithiobenzil-nickel aus. Die Elektronenaffinität des Tropyliumkations ist somit größer als die des Bis-dithiobenzil-nickels.

Versuch 26 Darstellung von Diphenyl-dimethyl-bis-dithion-nickel aus Phenylmethylacetylen, Schwefel und Nickel

4 g Phenylmethylacetylen wurden mit 3 g Schwefel und 10 g Nickelpulver aus Carbonyl in 25 ccm Toluol im Bombenrohr 14 Stunden auf 120° erhitzt. Danach wurde, wie bei Versuch 3 beschrieben, aufgearbeitet. Schmp. 152°, Ausbeute 270 mg Diphenyl-dimethyl-bis-dithion-nickel (3,7 % d.Th. bez. auf eingesetztes Phenylmethylacetylen).

Analyse für $C_{18}H_{16}S_4Ni$:	C %	H %	S %	Ni %
Ber.:	51,56	3,85	30,6	14,0
Gef.:	51,78	3,64	30,2	13,5

Bei der Reduktion analog Versuch 16 entstand ein tiefrotes Monoanion und ein blaßrotes Dianion.

Versuch 27 Darstellung von Bis-dithioacetyl-nickel aus Butin-2, Schwefel und Nickel

5 g Nickelpulver und 5 g Schwefel wurden mit 2 g Butin-2 in 30 ccm Toluol in einer V₂A-Stahlbombe 24 Stunden auf 120° erhitzt. Die erkaltete Reaktionslösung wurde danach filtriert, der Rückstand mehrere Male mit Methylenchlorid gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden möglichst weit eingeeengt und mit Petroläther versetzt. Dabei fiel das Bis-dithio-diacetyl-nickel aus und wurde abfiltriert. Schmp. 254° (teilweise Zersetzung). Ausbeute 208 mg (3,8 % d.Th. bezogen auf Butin-2).

Analyse für $C_8H_{12}S_4Ni$:	C %	H %	S %	Ni %
Ber.:	32,6	4,1	43,5	19,8
Gef.:	33,0	3,6	43,4	20,1

Bei der Reduktion analog Versuch 16 entstand ein violettes Monoanion und ein blaß-orangefarbenes Dianion.

Versuch 28 Darstellung von Bis-dithiobenzil-di-p-thio-dieisen aus Tolan, Schwefel und Eisentetracarbonyl

4 g Tolan wurden mit 5 g Schwefel und 5 g $(\text{Fe}(\text{CO})_4)_3$ in 30 ccm Toluol in Inertatmosphäre 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde abfiltriert und der Rückstand mit Schwefelkohlenstoff extrahiert. Nach Einengen der Schwefelkohlenstofflösung und Versetzen mit Petroläther fiel ein schmutzig-graues Produkt an, dessen Hauptbestandteile Tetraphenylthiophen und Schwefel waren. Durch längeres Extrahieren mit Petroläther konnten Tetraphenylthiophen und Schwefel abgetrennt werden. Das zurückbleibende Produkt wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und durch Zusatz von Petroläther zur Kristallisation gebracht. Zersp. über 360° , Ausbeute 970 mg (13 % d.Th. bez. auf Tolan).

Analyse für $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{S}_6\text{Fe}_2$:	C %	H %	S %	Fe %
Ber.:	50.45	3.02	28.86	16.76
Gef.:	50.5	3.1	29.4	16.4

Die Analyse ergibt die Zusammensetzung eines Bis-dithiobenzil-di-p-thio-dieisens.

Bei der thermischen Zersetzung analog Versuch 5 wurde 2-Phenylthionaphthen erhalten. Der Komplex zeigte keine Reaktion mit Alkinen und Diolefinen. Bei der Reduktion analog Versuch 16 wurde ein schwach-grünes Monoanion und ein gelbes Dianion beobachtet.

Versuch 29 Darstellung von Bis-dithiobenzil-molybdän

Die Komplexverbindung läßt sich analog der Nickelverbindung aus MoS_2 , Schwefel und Tolan erhalten, doch sind die Ausbeuten dabei sehr gering. Besser verfährt man nach der folgenden Vorschrift: 3.8 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ wurden mit 1.9 g Schwefel und 5 g Tolan in 25 ccm Toluol bei 120° 24 Stunden gekocht. Die tiefgrüne filtrierte Reaktionslösung wurde abgedampft und die noch anwesenden Verunreinigungen (Tolan, Schwefel und Tetraphenylthiophen) i.V. bei 200° abdestilliert. Zur weiteren Reinigung wurde der Komplex mit Methylenchlorid extrahiert und mit Petrolätherzusatz ausgefällt. Zersp. über 360° , Ausbeute 1.7 g (25 % d.Th.).

Analyse für $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{S}_4\text{Mo}$:	C %	H %	S %	Mo %
Ber.:	57.9	3.4	22.1	16.5
Gef.:	59.0	3.3	21.9	15.8

Bei der thermischen Zersetzung analog Versuch 5 wurde 2-Phenylthionaphthen erhalten.

Versuch 30 Darstellung von Bis-dithiobenzil-chrom

2 g $\text{Cr}(\text{CO})_6$, 4 g Tolan und 3 g Schwefel wurden in 25 ccm Benzol in einer Bombe aus V_2A -Stahl 24 Stunden auf 120° gehalten. Danach wurde zu der erkalteten Reaktionslösung Methylenchlorid zugesetzt, filtriert und das Filtrat mit Petroläther versetzt. Dabei fiel die Hauptmenge des Komplexes zusammen mit Schwefel und Tetraphenylthiophen aus. Aus dem Rohprodukt wurden die Verunreinigungen zunächst mit Petroläther herausgelöst. Der Rückstand wurde dann in Benzol gelöst und über Silikagel chromatographiert. Die den Komplex enthaltende Fraktion wurde i.V. zur Trockne gebracht, in Methylenchlorid gelöst und dann mit Petroläther versetzt. Es fielen tiefviolette Kristalle aus. Zersp. 241° , Ausbeute 400 mg (6.6 % d.Th.).

Analyse für $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{S}_4\text{Cr}$:	C %	H %
Ber.:	62.7	3.8
Gef.:	62.8	3.9

Die thermische Zersetzung analog Versuch 5 ergab 2-Phenylthionaphthen.

Versuch 31 Darstellung von Bis-dithiobenzil-wolfram

1 g $\text{W}(\text{CO})_6$ wurde mit 3 g Tolan und 3 g Schwefel in 20 ccm Benzol in einer Bombe aus V_2A -Stahl 48 Stunden auf 140 - 160° gehalten. Die tiefgrüne Reaktionslösung wurde nach dem Einengen mit Petroläther versetzt und der ausfallende Niederschlag viermal aus Methylenchlorid/Methanol und Methylenchlorid/Petroläther umkristallisiert. Man erhält blauviolette Nadeln, die sich oberhalb von 360° zersetzen. Ausbeute etwa 4 % d.Th.

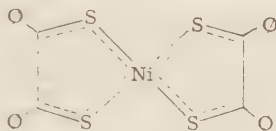
Analyse für $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{S}_4\text{W}$:	C %	H %	S %
Ber.:	50.3	3.0	19.2
Gef.:	50.1	2.98	21.5

Bei der thermischen Zersetzung analog Versuch 5 wurde 2-Phenylthionaphthen erhalten.

D. ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit wurde mit dem Ziel durchgeführt, eine neue metallorganische Thiophensynthese zu entwickeln und dabei möglicherweise als Zwischenprodukt fungierende Komplexe abzufangen.

Es gelang, die gestellte Aufgabe grundsätzlich zu lösen. Bei der Umsetzung von Nickelsulfiden mit Diphenylacetylen bildet sich bei Reaktionstemperaturen von 160° in Toluol in guter Ausbeute Tetraphenylthiophen. Führt man die gleiche Umsetzung bei 120° durch, so erhält man einen Nickelkomplex der Struktur I:



I.

Als Nebenprodukt entsteht auch noch das von HIEBER⁵ beschriebene Tetradithiobenzoato-di- α -thio-dinickel. Komplex I stellt den ersten Vertreter einer neuen Klasse von Komplexverbindungen des in freiem Zustand unbeständigen α, β -Dithiobenzils dar. Er ist zu mannigfaltigen Umsetzungen befähigt, von denen die wichtigsten in Abbildung 13 wiedergegeben werden.

Dieselbe Verbindung entsteht in höheren Ausbeuten bei der Reaktion von Nickel, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ bzw. $\text{Ni}(\text{CO})_2 \cdot 2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ mit Diphenylacetylen in Gegenwart von Schwefel. Die letzte Reaktion läßt sich auch auf andere Alkine (Butin-2 und Phenylmethylacetylen) und Metallcarbonyle übertragen, wobei Nickelkomplexe des Dithiodiacetyls und des Phenylmethyl-dithions, sowie Dithiobenzil-Komplexe des Chroms, Molybdäns, Wolframs und Eisens erhalten werden.

Die Nickelverbindung I konnte auch auf anderem Wege, nämlich durch Umsetzung von Benzoin mit Phosphorpentasulfid in Gegenwart von Nickelsalz in höheren Ausbeuten gewonnen werden.

Elektronenstruktur und Elektronenspektren der Nickel-dithion-Komplexe wurden im Rahmen der LCAO-MO-Theorie diskutiert.

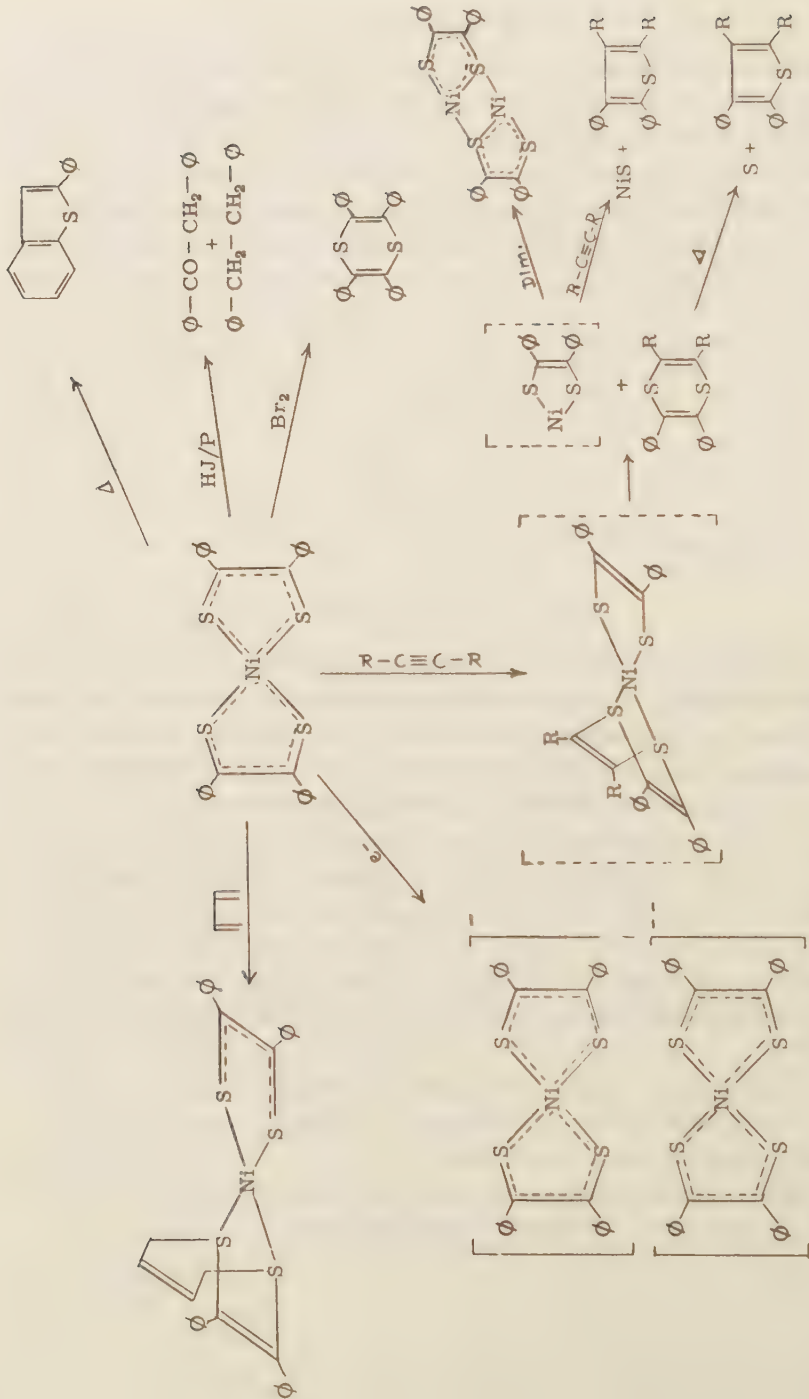


Abb. 13 Reaktionen des Bis-dithiobenzil-nickels

E. LITERATURVERZEICHNIS

- 1) W.STEINKOPF und G.KIRCHHOFF, Liebigs Ann.Chem. 403, 1 (1914). W.STEINKOPF, ibid. 403, 11 (1914)
- 2) W.STEINKOPF, Liebigs Ann.Chem. 428, 123 (1921)
- 3) V.MEYER, Ber. 16, 2176 (1883)
- 4) E.DOENGES, Z.f.Naturforschung 1, 221 (1946)
- 5) W.HIEBER und R.BRUCK, Naturw. 36, 312 (1949)
- 6) Messungen von Herrn Dipl.-Phys. MOEDL, Technische Hochschule München
- 7) Privatmitteilung von Frau Prof.Dr. M.TRUTER, The University, Leeds, England
- 8) H.E.SIMMONS, R.D.VEST, D.C.BLOMSTROM, J.R.ROLAND und T.L.CAIRNS, J.Am.Chem.Soc. 84, 4746 (1962)
- 9) H.O.JONES und H.S.TASKER, J.chem.Soc. 95, 1906 (1909)
- 10) E.G.COX, W.WARDLOW und K.C.WEBSTER, J.chem.Soc. 1935, 1475
- 11) G.BAEHR, Angew.Chem. 68, 525 (1956) und 70, 606 (1958)
- 12) Messungen von Dr. J.VOITLÄNDER und G.KIESSLING, Institut für Physikalische Chemie der Universität München
- 13) K.NAKAMOTO, Infrared Spektra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley a. Sons, New York, 1963 S. 193 und 210
- 14) H.E.SIMMONS, D.C.BLOMSTROM und R.D.VEST, J.Am.Chem.Soc. 84, 4782 (1962)
- 15) A.STREITWIESER jr., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, John Wiley a. Sons, New York, 1962, S. 329

Lebenslauf

Am 6. Juni 1937 wurde ich in Hagen (Westf.) als Sohn des Augenarztes Dr. Wilhelm Mayweg und seiner Ehefrau Hildegard geb. Lange geboren. Von 1943 bis 1944 besuchte ich die Volksschule in Güz bei Stralsund, von 1945 bis 1947 die Volksschule Kückelhausen in Hagen. Ostern 1947 bestand ich die Aufnahmeprüfung am Gymnasium für Knaben in Hagen-Haspe, wo ich im Februar 1956 die Reifeprüfung ablegte.

Vom Sommersemester 1956 bis zum Sommersemester 1959 studierte ich an der Universität Bonn Chemie und legte dort am 26. Juni 1959 das Diplom-Vorexamen ab. Seit dem Wintersemester 1959 studiere ich an der Universität München, wo ich am 14. Juli 1961 das Diplom-Hauptexamen bestand. Anschließend begann ich mit der Arbeit an der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von Priv.-Doz. Dr. G. N. Schrauzer am Institut für Anorganische Chemie der Universität München.

